ACTA PHYSICA
ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS
Z. GYULAI, L. JÁNOSSY, I. KOVÁCS, K. NOVOBÁTZKY

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS XI

AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST
1960

ACTA PHYS. HUNG.

ON THE DISTRIBUTION OF CARRIERS IN A SEMICONDUCTOR

By

Z. Bodó

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION TECHNIQUE, BUDAPEST

(Presented by G. Szigeti. — Received 14. II. 1959)

The distribution of carriers and change of potential has been investigated in the interior of a semiconductor considered semi-infinite, when on the surface minority carriers of arbitrary distribution have been generated. The results have been obtained for the case of not too strong generation in the form of exact integrals.

As a special case the light-spot diameter dependence of the photovoltage for the generation by circular light spot has been calculated. According to measurements it is possible to determine the inner recombination and the surface recombination velocity.

1. Introduction

The aim of the investigations pursued in our Laboratory was to determine the distribution of carriers and the potential distribution in the interior of a semiconductor considered as semi infinite, in the case when electron — hole pairs were generated in an arbitrary distribution on the surface.

The motion of electrons and holes in a semiconductor is partly governed by the strength of the electric field, partly by the thermal diffusion due to irregular thermal motions of the carriers. Besides, there are also recombination processes in the bulk of the semiconductor as well as on its surface. Experiments show that in general strong recombination centers are formed in the neighbourhood of the free surface of the semiconductor. The effect of these centers may be accounted for by choosing suitable boundary conditions.

Considering the electric field, the diffusion and recombination, differential equations and boundary conditions describing the distribution of carriers and the potential distribution can be established. The equations are based on experimental facts, but it is extremely difficult to solve them and up to the present no general solution has been found.

In order to avoid these difficulties the experimental conditions have to be chosen in a suitable way, giving thus the possibility of obtaining an exact solution of the equations or at least approximating it as much as possible. In this way the theory may be supported by the experimental results and the characteristic physical data of the semiconductor too may be determined by means of these measurements.

It is possible to examine some special cases, reducing a three-dimensional problem to a one-dimensional one. Thus C. **Herring** [1] discussed a one-dimensional problem, where the diffusional current and recombination can be neglected. The problem treated by W. **van Roosbroek** [2] is also a one-dimensional problem, starting from more general conditions. Under such conditions, however, the effects due to bulk and surface recombination cannot be separated.

Another method feasible in these circumstances seems to be the examination of the number of holes and electrons if the number of holes is small in comparison with that of the free electrons in an n-type material, i.e. when the holes are in fact "minority carriers". Then in the first approximation the differential equations are linear. This is the way followed by **Shockley** in the discussion of the problem of $p - n$ junctions. [3, 4]

In this paper this linear approximation is used for the determination of the distribution of the concentration of electrons and holes and of the potential in an n-type semiconductor,* filling the infinite hemisphere in three dimensions in a general case, the electron — hole pairs being generated by arbitrary intensity on the free surface of the semiconductor. The exact solution of the differential equations is given in integrated form. For some special cases the integrals are approximately calculated. Consequently, the problem of generation by a point light spot is solved and the concentration of holes and electrons in the center of a light spot uniformly illuminated is calculated as well as the electric potential.

While preparing this paper a communication by **Roosbroek** [5] was published, dealing in general with similar three-dimensional problems. Nevertheless, he does not attempt to solve the differential equations in an exact way, but he starts from the assumption that the condition of local neutrality is fulfilled. He also neglects the calculation of space and is satisfied with obtaining an approximate solution. His results are very good indeed, being more general than ours, giving the distribution of carriers even in time-dependent cases, but — as it will be shown later on — the calculations based on the conditions of local neutrality cannot be used in order to determine the potential distribution.

As to our calculations they are perfectly exact giving also the potential distribution.

In our discussions the MKS mass system has been used.

---

* For the sake of simplicity the investigations are limited to n-type semiconductors. Because of the existing analogy, the results obtained may be of course applied to p-type semiconductors too.

2. The physical problem

Let us consider a partly illuminated semiconductor; the surface being illuminated in order to measure the physical constants determining the lifetime of minority carriers from the potential and their distribution.

The following conditions were assumed to be fulfilled :

A) The semiconductor is perfectly homogeneous, both in the bulk of the material and on its surface.

B) The effect of traps on the mobility of carriers may be neglected. This condition is important because it means the essential simplification that the recombination of electrons with holes is direct. In the case of Ge this assumption is usually justified.

C) The semiconductor contains only one type of impurity (donors).

D) The temperature is so high that practically all the impurities are ionized ; nevertheless it should be sufficiently low to allow the concentration of minority carriers in thermal equilibrium to be neglected.

E) The number of minority carriers (holes) generated is everywhere negligible as compared to that of majority carriers (electrons). This assumption allows the linear approximation of the differential equations mentioned in the introduction. This means that the calculations are limited to an illumination of not too high intensity. The results thus obtained may help in establishing the limit of the intensities of light which may be employed when making a linear approximation.

F) The semiconductor is electrically neutral. If the semiconductor was originally neutral, then, as a whole, it remains neutral, since the process of generation creates holes and electrons in equal number.

Roosbroek goes a step further, supposing that not only the semiconductor as a whole is neutral, but that the conditions of electric neutrality are realized by each volume element of the bulk material. This "local neutrality" essentially means neglecting of space charge and application of the Laplace equation instead of that of Poisson. The adequacy of this hypothesis and the limits of its application, resp. will be treated in the following sections of this paper.

It is well known that, if conditions (A) and (B) are satisfied the distribution of carriers in the bulk of the semiconductor and the electrical potential distribution in it, in a stationary case, are described by the following partial differential equations [6] :

$$\vec{i}_p = -e\,\mu_p\,p\nabla\psi - e\,D_p\,\nabla p, \tag{2.1}$$

$$\vec{i}_n = -e\,\mu_n\,n\nabla\psi + e\,D_n\,\nabla n, \tag{2.2}$$

$$\nabla\vec{i}_p = e(g_t - r_i), \tag{2.3}$$

$$\nabla\vec{i}_n = e\cdot(r_i - g_t), \tag{2.4}$$

$$\Delta\psi = \frac{e}{\varepsilon}(n + n_a - p - p_d). \tag{2.5}$$

The notations mean :

i_n = the current density of electrons,
i_p = the current density of holes,
p = the number of holes per unit volume,
n = the number of free electrons per unit volume,
μ_n = the mobility of electrons,
μ_p = the mobility of holes,
ψ = the electric potential,
e = the absolute value of the elementary charge,
D_n = the diffusion coefficient of electrons,
D_p = the diffusion coefficient of holes,
ε = the dielectric constant of the semiconductor,
n_a = the number of acceptor impurities filled per unit volume,
p_a = the number of vacant donor impurities,
g_t = the number of carriers generated by thermal motion,
r_i = the number of recombinations in unit volume per unit time.

In consequence of condition (C) $n_a = 0$ and p_d = constant.

According to condition (D) the concentration of the carriers far from the spot of generation must be $p \approx 0$, $n \approx p_d$ resp. as a consequence of thermal equilibrium.

The electric potential is related to a very distant reference point where it is taken as zero.

The condition (E), neglecting terms of secondary order, leads not only to the linearization of the differential equations, but also allows the assumption of the exponential decay of carrier concentration deviating from thermal equilibrium, e.g. the sum of generation and recombination is [6] :

$$r_i - g_t = \frac{p}{\tau_p}, \tag{2.6}$$

where τ_p is the average lifetime of holes; being independent of the number of minority carriers and of the way of their injection, it may be taken as constant.

Maintaining the above assumption, the system of equations just mentioned will evolve into a system of linear equations as follows :

$$\bar{i}_p = -eD_p \nabla p, \tag{2.7}$$

$$\bar{i}_n = -e\mu_n p_d \nabla\psi + eD_n \nabla n, \tag{2.8}$$

$$\nabla \bar{i}_p = -\frac{ep}{\tau_p}, \tag{2.9}$$

$$\nabla \bar{i}_n = \frac{ep}{\tau_p}, \tag{2.10}$$

$$\triangle \psi = \frac{e}{\varepsilon}(n - p - p_d). \tag{2.11}$$

Now let us pass on to the boundary conditions of the differential equations. At points where no generation takes place the following boundary conditions are valid for the normal components of the currents [6] :

$$i_{p\perp} = -esp, \tag{2.12}$$

$$i_{n\perp} = esp. \tag{2.13}$$

If electron — hole pairs are generated on the surface of a semiconductor charge carriers are created in a thin surface layer and they enter the bulk of the semiconductor. In order to include these spots of generation into our calculations, the number of carriers entering the bulk material per unit time will be given by an arbitrary space-dependent distribution function g In other words, the general boundary conditions valid for the normal components of the currents are the following :

$$i_{p\perp} = -esp + eg, \tag{2.14}$$

$$i_{n\perp} = esp - eg, \tag{2.15}$$

where s is the surface recombination velocity. The boundary conditions as stated in this form involve the above special case when $g = 0$.

It will be shown that the boundary condition (2.14) is sufficient to determine the distribution of concentration of minority carriers, i.e. holes. In order to determine the distribution of electrons and of the potential supplementary boundary conditions are needed besides (2.15). The missing boundary conditions are easily found and fulfilled. The electric field formed in vacuo in the neighbourhood of the semiconductor defined by potential ψ_v must be determined and the values of the potential on the free surface of the semiconductor must be equal :

$$\psi_v = \psi. \tag{2.16}$$

On the other hand, since no real charges are supposed to exist on the surface the normal components of the displacement vectors must be continuous across the surface :

$$\varepsilon_0 (\nabla \psi_v)_\perp = \varepsilon (\nabla \psi)_\perp. \tag{2.17}$$

3. The solution of the differential equations for a special case of rotational symmetry

The investigations were started by examining generation due to a special rotationally symmetrical light distribution. Let us take a cylindrical coordinate system (r, φ, z). The semiconductor is then occupying the hemisphere $z \geq 0$ and $r = 0$ should be the axis of the system.

In this case g means a function in the $z = 0$ plane depending only on r. This function may be converging more strongly towards zero with increasing r than is $\frac{1}{r^2}$.

Furthermore it is necessary that g should be of such a form that Hankel transformations can be applied. Using the Hankel transformation

$$G(\omega) = \int_0^\infty g(r)\, J_0(\omega r)\, r\, dr. \tag{3.1}$$

$g(r)$ may be written in the form :

$$g(r) = \int_0^\infty G(\omega)\, J_0(r\omega)\, \omega\, d\omega, \tag{3.2}$$

where J_0 is a Bessel function of the first kind.

Eliminating the currents from formulae (2.7)—(2.10) by substituting equations (2.7), (2.8) and (2.11) into equations (2.9) and (2.10), we get the system of partial differential equations (in cylindrical coordinates) of the following form :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{D_p \tau_p} p = 0, \tag{3.3}$$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n}{\partial r} - \frac{e\mu_n p_d}{\varepsilon D_n} n + \\ &+ \left(\frac{e\mu_n p_d}{\varepsilon D_n} - \frac{1}{D_n \tau_p}\right) p + \frac{e\mu_n p_d^2}{\varepsilon D_n} = 0, \end{aligned} \tag{3.4}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{e}{\varepsilon}(-n + p + p_d) = 0. \tag{3.5}$$

Let us simplify the notation by putting

$$t = -n + p + p_d, \tag{3.6}$$

thus $t \cdot e$ is space charge,

$$L_p = (D_p \tau_p)^{1/2} \tag{3.7}$$

is the diffusion length of holes,

$$\sigma = e\,\mu_n\,p_d \tag{3.8}$$

is the electrical conductivity of the semiconductor in equilibrium state,

$$b = \frac{D_n}{D_p} = \frac{\mu_n}{\mu_p} \tag{3.9}$$

is the ratio of the mobilities,

$$L_s = \frac{D_p}{2s} \tag{3.10}$$

is the "surface diffusion length" and

$$L_t = \left(\frac{\varepsilon D_n}{\sigma}\right)^{1/2} \tag{3.11}$$

is also a quantity of the dimension of length, meaning the distance within which the space — charge effect is significant. It may be called the Debye length, emphasizing the similarity to the characteristic length in the Debye—Hückel theory of strong electrolytes.

With these notations and subtracting equations (3.3) and (3.4) we get the following system of differential equations :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{L_p^2}\,p = 0, \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial t}{\partial r} - \frac{1}{L_t^2}\,t = \frac{b-1}{b\,L_p^2}\,p, \tag{3.13}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{e}{\varepsilon}\,t. \tag{3.14}$$

In the first step we did not consider the boundary conditions and we solved the differential equations for the case when functions p, t, ψ are vanishing at infinity $z \to +\infty$ and the Hankel transformation can be applied. Denoting by P, T and Ψ the Hankel transform of p, n and ψ, i.e.

$$P(\omega,z) = \int_0^\infty p(r,z)\,J_0(\omega r)\,r\,dr, \tag{3.15}$$

$$p(\omega,z) = \int_0^\infty P(\omega,r)\,J_0(r\omega)\,\omega\,d\omega, \tag{3.16}$$

etc. from (3.12), (3.13) and (3.14) it follows :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial z^2} - \left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right) P = 0, \tag{3.17}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right) T = \frac{b-1}{b\,L_p^2}\,P, \tag{3.18}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} - \omega^2 \Psi = -\frac{e}{\varepsilon}\,T. \tag{3.19}$$

The general solutions of the homogeneous equations vanishing at $z \to +\infty$ are :

$$P_H(\omega,z) = A(\omega)\, e^{-\left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{\frac{1}{2}} z}, \tag{3.20}$$

$$T_H(\omega,z) = B(\omega)\, e^{-\left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right)^{\frac{1}{2}} z}, \tag{3.21}$$

$$\Psi_H(\omega,z) = C(\omega)\, e^{-\omega z}. \tag{3.22}$$

A particular solution of the inhomogeneous equations (3.18) and (3.19) is :

$$T_I(\omega,z) = -\frac{(b-1)\,L_t^2}{b(L_p^2 - L_t^2)}\,A(\omega)\, e^{-\left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{\frac{1}{2}} z}, \tag{3.23}$$

$$\begin{aligned} \Psi_I(\omega,z) = {} & \frac{e(b-1)\,L_t^2 L_p^2}{\varepsilon b\,(L_p^2 - L_t^2)}\,A(\omega)\, e^{-\left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{\frac{1}{2}} z} - \\ & - \frac{e\,L_t^2}{\varepsilon}\,B(\omega)\, e^{-\left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right)^{\frac{1}{2}} z}. \end{aligned} \tag{3.24}$$

Summing up the solutions of the homogeneous equations and the inhomogeneous equations we get the general solution which contains the arbitrary functions $A(\omega)$, $B(\omega)$, $C(\omega)$. Thus three boundary conditions can be fulfilled. These boundary conditions may be different for various semiconductor problems, therefore the general solution was determined independently of the boundary conditions.

Satisfying now the boundary conditions of § 2, we get the interesting result that boundary conditions (2.14) and (2.15) determine $A(\omega)$ and $C(\omega)$, but $B(\omega)$ remains arbitrary.

$B(\omega)$ may be determined from the boundary conditions (2.16) and (2.17) In the vacuum the following equation holds :

$$\frac{\partial^2 \psi_v}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \psi_v}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_v}{\partial r} = 0. \tag{3.25}$$

Its Hankel transform is :

$$\frac{\partial^2 \Psi_v}{\partial z^2} - \omega^2 \Psi_v = 0. \tag{3.26}$$

Its solution vanishing at $z \to -\infty$ is :

$$\Psi_v = D(\omega)\, e^{\omega z}. \tag{3.27}$$

The above two equations determine $B(\omega)$ and $D(\omega)$.

Introducing notations (3.5)—(3.11) and applying the Hankel transformation, the boundary conditions (2.14)—(2.17) take the form :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{1}{2L_s} P_{z=0} - \frac{1}{D_p} G(\omega), \tag{3.28}$$

$$\frac{\varepsilon}{e L_t^2}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)_{z=0} + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z=0} - \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{z=0} =$$

$$= -\frac{1}{2bL_s} P_{z=0} + \frac{1}{e D_p} G(\omega), \tag{3.29}$$

$$(\Psi_v)_{z=0} = \Psi_{z=0}, \tag{3.30}$$

$$\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \Psi_v}{\partial z}\right)_{z=0} = \varepsilon \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)_{z=0} \tag{3.31}$$

From this it follows :

$$A(\omega) = \frac{G(\omega)}{D_p\left[\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p}\right)^{1/2}\right]}, \tag{3.32}$$

$$B(\omega) = \frac{(b-1)\,L_p^2}{b(L_p^2 - L_t^2)} \, \frac{\omega + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}}{\omega + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right)^{1/2}} \, \frac{G(\omega)}{D_p\left[\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}\right]}, \tag{3.33}$$

$$C(\omega) = 0, \tag{3.34}$$

$$D(\omega) = \frac{(b-1)L_p^2 L_t^2 e}{b\varepsilon (L_p^2 - L_t^2)} \left[1 - \frac{\omega + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}}{\omega + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right)^{1/2}} \right] \frac{G(\omega)}{D_p\left[\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}\right]} . \tag{3.35}$$

Thus the general solution is given using the Hankel transformation.

It may be shown by simple substitution that our solution fulfils the neutrality condition (F) :

$$\int_0^\infty \int_0^\infty t r \, dr \, dz = 0 \tag{3.36}$$

and its Hankel transform :

$$\int_0^\infty T(0,z) \, dz = 0. \tag{3.37}$$

4. General solution for the case of arbitrary generation of carriers

The general solution of the problem of arbitrary generation on the surface of the semiconductor may be found as follows.

As a first step the distributions are determined for a point generator. Supposing the function $g(r)$

$$g(r) = \frac{G}{4\pi a^2} e^{-\frac{r^2}{4a^2}} \tag{4.1}$$

in the form of a Gaussian distribution, G : the number of carrier pairs generated in the semiconductor is independent of a :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{G}{4\pi a^2} e^{-\frac{r^2}{4a^2}} r \, dr \, d\varphi = G. \tag{4.2}$$

$G(\omega)$ belonging to (4.1) is

$$G(\omega) = \frac{G}{2\pi} e^{-a^2\omega^2}, \tag{4.3}$$

if $a \to 0$, we get a point source with divergence G :

$$G(\omega) = \frac{G}{2\pi} . \tag{4.4}$$

According to the previous paragraph, generating G carrier pairs in the point $r = 0$ in the unit time the solution is :

$$p_g\left\{r, z, G\right\} = \tag{4.5}$$
$$= \frac{G}{2\pi D_p} \int\limits_0^\infty \frac{e^{-\left(\omega^2+\frac{1}{L_p^2}\right)^{\frac{1}{2}} z}}{\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}} J_0(r\omega)\, \omega\, d\omega,$$

$$n_g\left\{r, z\, G\right\} =$$
$$= p_d + \frac{1 - \frac{L_t^2}{b L_p^2}}{1 - \frac{L_t^2}{L_p^2}}\, p_g\left\{r, z, G\right\} -$$
$$- \frac{1 - \frac{1}{b}}{1 - \frac{L_t^2}{L_p^2}} \frac{G}{2\pi D_p} \int\limits_0^\infty \frac{\omega + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}}{\omega + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right)^{1/2}} \frac{e^{-\left(\omega^2+\frac{1}{L_p^2}\right)^{\frac{1}{2}} z}}{\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}} J_0(r\omega)\, \omega\, d\omega \tag{4.6}$$

and

$$\psi_g\left\{r, z, G\right\} =$$
$$= \frac{eL_t^2}{\varepsilon}\left[n_g\left\{r, z, G\right\} - \frac{1}{b}\, p_g\left\{r, z\, G\right\} - p_d\right]. \tag{4.7}$$

Notations $p_g \}r, zG\}$ etc. are introduced for the sake of simplicity in writing the further formulae.

Now let us consider a general case. The coordinate system used by us is a Cartesian system (Fig. 1). $z = 0$ is the free surface. The arbitrary function $g(x, y)$ describes the number of electron — hole pairs generated in the point $(x, y, 0)$. Applying the divergence we get the solution in any arbitrary point inside the semiconductor :

$$p(x_0, y_0, z_0) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} p_g\left\{[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2]^{\frac{1}{2}}, z_0, g(x, y)\right\} dx\, dy, \tag{4.8}$$

$$n(x_0, y_0, z_0) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} n_g\left\{[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2]^{\frac{1}{2}}, z_0, g(x, y)\right\} dx\, dy, \tag{4.9}$$

$$\psi(x_0, y_0, z_0) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \psi_g\left\{[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2]^{\frac{1}{2}}, z_0, g(x, y)\right\} dx\, dy. \tag{4.10}$$

5. The case of point-like excitation

For the case of point-like excitations the distribution integrals are given by (4.5), (4.6) and (4.7).

Taking into consideration the results of the computation given in the Appendix, the integral (4.5) may be calculated and gives :

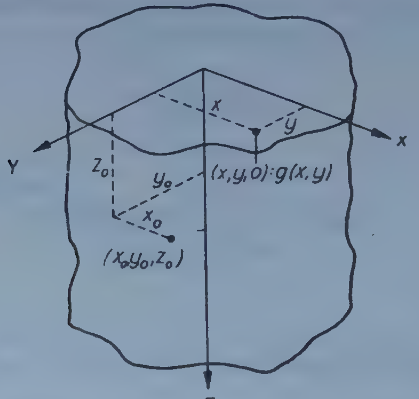


Fig. 1

$$p(r,z)=\frac{G}{2\pi D_p}\left\{\frac{e^{-\frac{(r^2+z^2)}{L_p}}}{(r^2+z^2)^{1/2}}-\right.$$

$$\left.-\frac{e^{\frac{z}{2L_f}}}{2L_f}\,\theta_0\left[\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_p},\sqrt{\frac{\left(\frac{1}{4L_s^2}-\frac{1}{L_p^2}\right)r^2}{\left(\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_p}\right)^2}+1}\right]\right\}, \qquad (5.1)$$

and, accordingly, on the free surface $z=0$:

$$p(r,0)=\frac{G}{2\pi D_p r}\left[e^{-\frac{r}{L_p}}-\frac{L_p}{2L_s}\,\frac{r}{L_p}\,\theta_0\left(\frac{r}{L_p},\frac{L_p}{2L_s}\right)\right]. \qquad (5.2)$$

The term in the square bracket depends only on the values of $\frac{r}{L_p}$ and $\frac{L_p}{2L_p}$. In what follows this latter dimensionless constant which is characteristic for the substance will be denoted by :

$$\Gamma=\frac{L_p}{2L_s}=s\sqrt{\frac{\tau_p}{D_p}}\,. \qquad (5.3)$$

Knowing the values of the function θ_0 the values of the term in the square bracket were calculated for various values of Γ and drawn with a solid line in Fig. 2 as a function of $\ln \frac{r}{L_p}$. According to relation (5.2), if $\frac{2\pi D_p pr}{G}$ is represented as a function of $\ln \frac{r}{L_p}$, the curve thus obtained will correspond to one of the curves in Fig. 2.; that is to say, it will be obtained as a function of $\ln r$ by a horizontal displacement of the former by the value $\ln L_p$. In such a representation the results of measurements may be easily evaluated.

The case $s = 0$, when there is no recombination on the surface, is represented by the curve $L_s = \infty$ and $\Gamma = 0$, this is the steepest among the curves. With growing surface recombination the curves become flatter and flatter and displaced. From this flattening and from the degree of shifting, the extent of the inner and surface recombination may be separately determined.

If in the first approximation we do not take into consideration the distortion of the curves, the influence of the surface recombination on the lifetime of the holes may be visualized as followed. First let us introduce an "effective lifetime". The curve corresponding to the case $s = 0$ will reach its half-value 0,5 at $\frac{r}{L_p} = 0{,}69$. Accordingly:

$$\tau_p = \frac{r^2}{0{,}69^2 D_p}, \tag{5.4}$$

thus in the case $s \neq 0$

$$\tau_{\text{peff}} = \frac{r_h^2}{0{,}69^2 D_p} \tag{5.5}$$

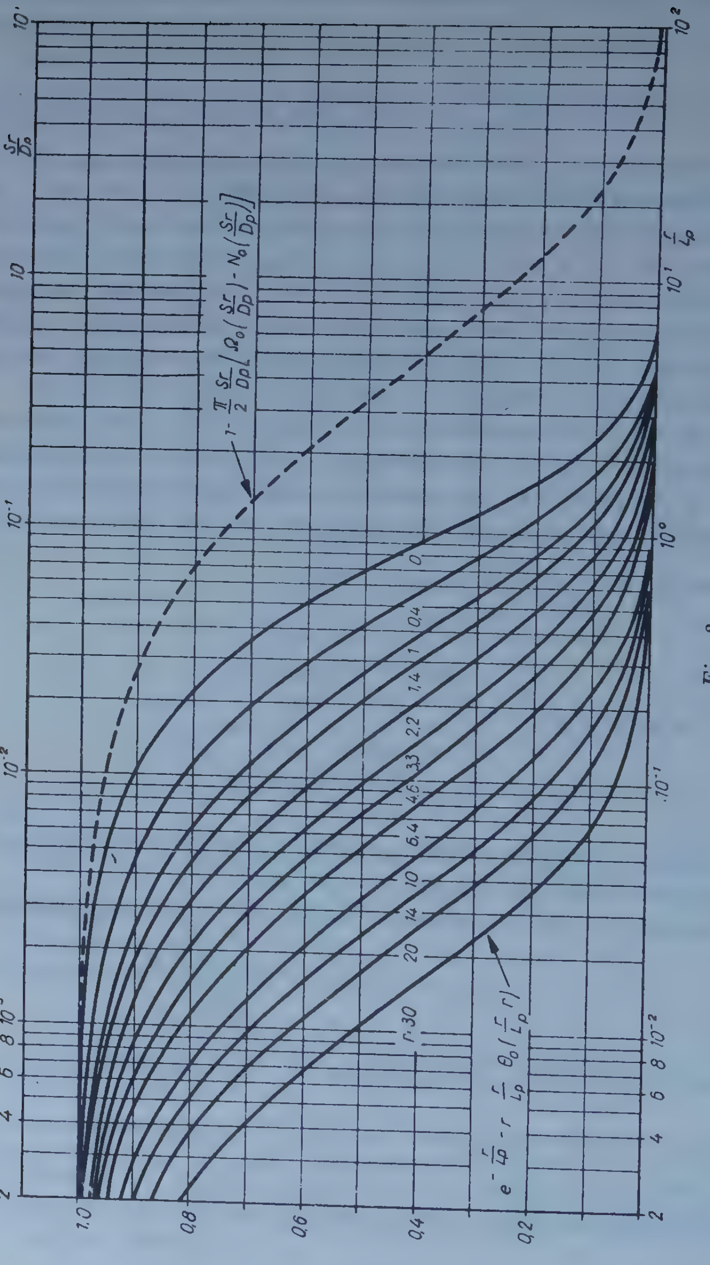
will be called the "effective lifetime", where r_h denotes the value at which the corresponding curve will decrease to its value of 0,5.

Accordingly also an "effective diffusion length" can be defined:

$$L_{\text{peff}} = (D_p \tau_{\text{peff}})^{1/2} = \frac{r_h}{0{,}69}. \tag{5.6}$$

According to Fig. 2 the values of $\frac{r_h}{L_p}$ corresponding to the half values of various Γ were determined. In Fig. 3 $\ln \frac{L_{\text{peff}}}{L_p}$ is plotted against $\ln \Gamma^2$. In turns out that for large values of Γ the curve becomes an inclined straight line. The slope of the line gives the following relation for large values:

$$L_{\text{peff}} = \frac{0{,}493}{\Gamma} L_p = 0{,}986\, L_s \approx L_s. \tag{5.7}$$



2
4
6
8
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
10
10^{1}
$\frac{Sr}{D_p}$
$1-\frac{\pi}{2}\frac{Sr}{D_p}\left[\Omega_0\left(\frac{Sr}{D_p}\right)-N_0\left(\frac{Sr}{D_p}\right)\right]$
0
0.4
1
1.4
2.2
3.3
4.6
6.4
10
14
20
r=30
$e^{-\frac{r}{L_p}}-r\frac{r}{L_p}\Theta_0\left(\frac{r}{L_p}r\right)$
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
2
4
6
8
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
10^{1}
10^{2}
$\frac{r}{L_p}$

Fig. 2

The relation (5.7) may be obtained also directly if we examine what kind of hole distribution will result for $\tau_p \rightarrow \infty$, i.e. when the inner recombination becomes negligible beside the surface recombination. In this case (5.1) becomes ($L_p \rightarrow \infty$) :

$$p(r,z) = \frac{G}{2\pi D_p}\left\{\frac{1}{(r^2+z^2)^{1/2}} - \frac{e^{\frac{z}{2L_s}}}{2L_s}\,\theta_0\left(\frac{z}{2L_s}, \sqrt{\frac{r^2}{z^2}+1}\right)\right\} \tag{5.8}$$

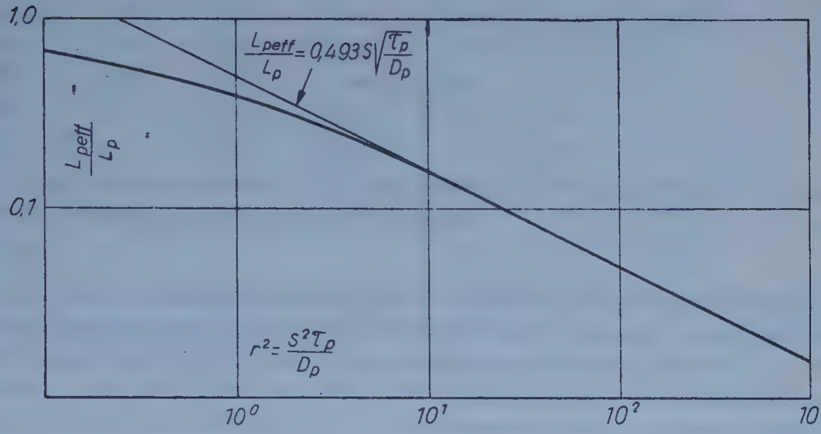


Fig. 3

and on the surface according to the results of the Appendix :

$$p(r,0) = \frac{G}{2\pi D_p r}\left[1 - \frac{\pi}{2}\,\frac{r}{2L_s}\,\Omega_0\left(\frac{r}{2L_s}\right) + \frac{\pi}{2}\,\frac{r}{2L_s}\,N_0\left(\frac{r}{2L_s}\right)\right]. \tag{5.9}$$

The function in the square bracket was plotted in Fig. 2 with a dotted line. From it it is seen that

$$\tau_{peff} = 0{,}242\,\frac{D_p}{s^2}, \tag{5.10}$$

that is to say

$$L_{peff} = 0{,}986\,L_s \approx L_s. \tag{5.11}$$

Let us apply our result for Ge at room temperature ($D_p = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$ m^2 sec^{-1}). Numerical results are given in Table I, values of L_{peff} are given in microns.

Table I

s m sec^{-1} \ τ_p sec	0	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	∞
0	0	21	66	210	660	2100	∞
1	0	21	66	200	540	1200	2200
2	0	21	65	190	450	840	1100
5	5	21	61	150	300	410	430
10	0	20	54	120	190	220	220
20	0	19	45	84	110	110	110
50	0	15	31	41	43	43	43
100	0	12	19	22	22	22	22
200	0	8,4	11	11	11	11	11
500	0	4,1	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
1000	0	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
—	0	0	0	0	0	0	0

From the results thus obtained we can also examine up to what values of G and r our linear approximation will hold. Let us arbitrarily assume that the number of minority carriers is nowhere more than 10% of the total of the majority carriers.

Accordingly, we require that

$$\frac{p}{p_d} \leq 0{,}1. \tag{5.12}$$

From this applying (3.10), (5.2) and (5.3) we obtain :

$$G \leq \frac{0{,}2\pi D_p \sigma r}{e\mu_n [e^{-r/L_p} - \Gamma \frac{r}{L_p} \theta_0 \left(\frac{r}{L_p}, \Gamma\right)}; \tag{5.13}$$

the value of the term in the bracket may be read from Fig. 2.

Now we go on to the discussion of the expressions (4.6) and (4.7). Of the integrals occurring in these expressions only one can be determined by our method described in the Appendix. However, in the case of Ge at room temperature the physical constants allow a good approximation for the other integrals. For Ge [6] :

$$\varepsilon = 16\,\varepsilon_0 = 16 \cdot 8{,}86\;10^{-12}\,A \sec V^{-1}\,m^{-1},$$

$$\frac{1}{\sigma} < 0{,}50\,\Omega m,$$

$$\begin{aligned} \tau_p &> 10^4 \,\mathrm{sec}, \\ D_p &= 4{,}4.10^{-3}\, m^2 \,\mathrm{sec}^{-1}, \\ b &= 2{,}1, \\ s &< 10^2\, m^2 \,\mathrm{sec}^{-1}. \end{aligned}$$

So

$$\begin{aligned} \frac{1}{L_p^2} &< 2{,}2 \cdot 10^6\, m^{-2}, \\ \frac{1}{L_t^2} &> 1{,}6 \cdot 10^{12}\, m^{-2}, \\ \frac{1}{2L_s} &< 2{,}2 \cdot 10^4\, m^{-1}, \end{aligned}$$

Knowing these values, let us consider first the expression (4.7) of $\psi(r, z)$, where the difference of two integrals occurs.

As

$$\frac{1}{L_p^2} \ll \frac{1}{L_t^2} \quad \text{and} \quad \frac{1}{4L_s^2} \ll \frac{1}{L^2} \tag{5.14}$$

the second integral decreases with increasing z and becomes negligible compared with the first integral. $z = L_t$ measures roughly the critical depth, if it becomes much larger the second integral disappears. Let us now consider the case $z = 0$, which is from the viewpoint of depth, least favourable. In this case after the reduction of the two integrals into a single one the function $J_0(\omega\, r)$ in the integral is multiplied by the following terms :

$$f_{\mathrm{I}}(\omega) =$$

$$= \frac{\omega}{\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}} - \frac{\omega + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}}{\omega + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right)^{1/2}} \, \frac{\omega}{\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}} \,. \tag{5.15}$$

From the conditions (5.14) it follows that for small ω the second term becomes negligible relative to the first one. Both terms will become of the same order of magnitude only if ω becomes very large. Thus we tried to approximate the function $f_{\mathrm{I}}(\omega)$ by the following one :

$$f_{\mathrm{II}}(\omega) =$$

$$= \frac{\omega}{\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}} - \frac{\omega}{\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_t^2}\right)^{1/2}} \,.$$

When selecting the form of the second term we were led partly by the consideration that $\left(\frac{1}{L_t^2}\right)^{1/2}$ should stand in the denominator so that for small values of ω its value might become suitably small, $\frac{1}{2L_s}$ was put in the denominator partly to obtain the best possible approximation for large values of ω.

Our approximation was checked by using the values :

$$\frac{1}{L_p^2} = 2{,}2 \cdot 10^6 .\ m^{-2}; \quad \frac{1}{L_t^2} = 1{,}6 \cdot 10^{12}\, m^{-2} \quad \text{and} \quad \frac{1}{2L_s} = 2{,}2 \cdot 10^{-4}\, m^{-1}$$

which are unfavourable from the point of view of approximation, and tabulating $f_{\mathrm{I}}(\omega)$ and $f_{\mathrm{II}}(\omega)$ for various values of ω. Table II shows that when the functions take large values the deviation remains within 1—2% and it never becomes larger than 6,2%.

Table II

$\omega(\mathrm{m}^{-1})$	f_{I}	f_{II}	%
0	—	—	+1,6
10^2	0,00425	0,00418	+1,6
10^3	0,0520	0,0512	+1,5
$5 \cdot 10^3$	0,183	0,180	+1,6
10^4	0,309	0,304	+1,6
$5 \cdot 10^4$	0,665	0,655	+1,5
10^5	0,751	0,742	+1,2
$5 \cdot 10^5$	0,598	0,596	+0,3
10^6	0,358	0,367	—2,5
$5 \cdot 10^6$	0,0327	0,0342	—4,6
10^7	0,00743	0,00787	—5,9
10^8	0,0000753	0,0000800	—6,2
∞	—	—	—6,2

If we now examine the expression (4.6), we shall find first that $\frac{L_t^2}{L_p^2}$ becomes negligible beside 1, and secondly the integrands deviate from (4.7) only in so far as the coefficient of the second term takes only about half the value met in the first case. Thus the approximation used with the expression (4.7) will become even more useful.

As a final result we obtain :

$$n(r,z) \approx p_d + \frac{G}{2\pi D_p}\left\{\frac{e^{-\frac{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}{L_p}}}{(r^2+z^2)^{1/2}} - \right.$$

$$- \frac{e^{-\frac{z}{2L_s}}}{2L_s}\,\theta_0\left[\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_p},\ \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{4L_s^2}-\frac{1}{L_p^2}\right)r^2}{\left(\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_p}\right)^2}+1}\,\right]\Bigg\} -$$

$$- \frac{G\,(b-1)}{2\pi D_p b}\left\{\frac{e^{-\frac{(z^2+r^2)^{\frac{1}{2}}}{L_t}}}{(r^2+z^2)^{1/2}} - \right. \tag{5.17}$$

$$- \frac{e^{-\frac{z}{2L_s}}}{2L_s}\,\theta_0\left[\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_t},\ \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{4L_s^2}-\frac{1}{L_t^2}\right)r^2}{\left(\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_t}\right)^2}+1}\,\right]\Bigg\}$$

nd

$$\psi(r,z) \approx \frac{Ge(b-1)L_t^2}{2\pi\,\varepsilon\, b\, D_p}\left\{\frac{e^{-\frac{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}{L_p}}}{(r^2+z^2)^{1/2}} - \right.$$

$$- \frac{e^{-\frac{z}{2L_s}}}{2L_s}\,\theta_0\left[\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_p},\ \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{4L_s^2}-\frac{1}{L_p^2}\right)r^2}{\left(\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_p}\right)^2}+1}\,\right] -$$

$$- \frac{e^{-\frac{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}{L_t}}}{r^2+z^2} + \tag{5.18}$$

$$+ \frac{e^{-\frac{z}{2L_s}}}{2L_s}\,\theta_0\left[\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_t},\ \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{4L_s^2}-\frac{1}{L_t^2}\right)r^2}{\left(\frac{z}{2L_s}+\frac{(r^2+z^2)^{1/2}}{L_t}\right)^2}+1}\,\right]\Bigg\}$$

On the plane $z = 0$, with (5.14), and taking also (1.3) into consideration we get

$$n(r, o) \approx p_d + \frac{G}{2\pi D_p r}\left[e^{-\frac{r}{L_p}} - \frac{L_p}{2L_s}\frac{r}{L_p}\theta_0\left(\frac{r}{L_p}, \frac{L_p}{2L_s}\right)\right] - \frac{G(b-1)}{2\pi D_p br}\left[e^{-\frac{r}{L_t}} - \frac{L_t}{2L_s}\frac{r}{L_t}K_0\left(\frac{r}{L_t}\right)\right] \tag{5.19}$$

and

$$\psi(r, 0) \approx \frac{Ge(b-1)}{2\pi \sigma r}\left[e^{-\frac{r}{L_p}} - \frac{L_p}{2L_s}\frac{r}{L_p}\theta_0\left(\frac{r}{L_p}, \frac{L_p}{2L_s}\right)\right] - \frac{Ge(b-1)}{2\pi \sigma r}\left[e^{-\frac{r}{L_t}} - \frac{L_t}{2L_s}\frac{r}{L_t}K_0\left(\frac{r}{L_t}\right)\right]. \tag{5.20}$$

In this expression the form of the first term again corresponds to one of the curves of Fig. 2. The second term on the other hand corresponds to the curve $\Gamma = 0$ of Fig. 2, only with an opposite sign and instead of L_p we have L_t which is by orders of magnitude smaller than L_p. Consequently, also on the surface, at distances from the place of generation considerably greater than L_t these terms will be negligible. The curves of Fig. 2 are also suitable for the determination of n and ψ we must only know that for very small values of $r \approx L_t$ $r \cdot \psi$ decreases to 0 and the value of $r \cdot n$ reduces to $\frac{G}{2\pi D_p b}$.

It is worth while to compare the distributions $p(r, z)$ and $n(r, z)$ with those which can be obtained by assuming a priori a local neutrality. Our results show that the expression for the distribution of holes obtained with the latter approximation is really exact. The exact electron distribution on the other hand deviates from the distribution of holes, thus giving the deviation from the condition of local neutrality. The fact that the expression

$$\frac{1 - L_t^2/bL_p^2}{1 - L_t^2/L_p^2}$$

approximates 1 quite well, but is in fact a little more than 1, shows that far from the place of generation the electrons are to a certain extent in the majority, thus producing a small space charge. These surplus electrons which are distributed over a relatively large area are absent from a small environment $\approx L_t$ of the place of generation, here a relatively large positive space charge exists.

A further valuable result of this more exact analysis was the exact determination of the potential distribution. This cannot be made by assuming an a priori local neutrality. With this latter condition we would obtain from the equations (2.7)—(2.10)

$$\Delta\psi = 0 \tag{5.21}$$

and

$$\Delta\psi = \frac{e(D_n - D_p)}{\sigma}\,\Delta p = \frac{e(D_n - D_p)}{\sigma}\,\frac{p}{D_p \tau_p} \neq 0, \tag{5.22}$$

which are apparently contradictory.

Our results show that at a great distance from the place of generation, where the condition of neutrality is already well realized, the following equation applies:

$$\psi = \frac{e(D_n - D_p)}{\sigma}\,p, \tag{5.23}$$

while in the immediate neighbourhood of generation rather the former will be valid and

$$\psi \approx \text{const.} \tag{5.24}$$

6. Excitation with a circular light spot of uniformly distributed intensity

We have determined the concentration of holes and electrons and the potential in the centre of the light spot for the case of a spot of radius R and uniformly distributed intensity.

Re-writing (4.8) in polar coordinates for the case $r_0 = 0$ and $z_0 = 0$ we obtain:

$$p = \frac{1}{2\pi D_p}\int_0^{2\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \frac{g(r)\,J_0(\omega r)\,r\omega}{\frac{1}{2L_s} + \left(\omega^2 + \frac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}}\,d\omega\,dr\,d\varphi. \tag{6.1}$$

As in this case

$$g(r) = g = \text{const.} \qquad \text{if} \quad r < R$$

and

$$g(r) = 0 \qquad \text{if} \quad r > R \tag{6.2}$$

it follows that

$$p=\frac{g}{D_p}\int_0^R\int_0^\infty\frac{J_0(\omega r)\,r\omega\,d\omega\,dr}{\dfrac{1}{2L_s}+\left(\omega^2+\dfrac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}}=$$

$$=\frac{gR}{D_p}\int_0^\infty\frac{J_1(\omega r)\,d\omega}{\dfrac{1}{2L_s}+\left(\omega^2+\dfrac{1}{L_p^2}\right)^{1/2}} \tag{6.3}$$

and according to the calculations given in the Appendix :

$$p=\frac{g}{D_p\left(\dfrac{1}{2L_s}+\dfrac{1}{L_p}\right)}+\frac{g\,e^{-\frac{R}{L_p}}}{L_pD_p\left(\dfrac{1}{4L_s^2}-\dfrac{1}{L_p^2}\right)}-$$

$$-\frac{g\,\theta_1\left(\dfrac{R}{L_p},\dfrac{L_p}{2L_s}\right)}{2L_sD_p\left(\dfrac{1}{4L_s^2}+\dfrac{1}{2_p^2}\right)}. \tag{6.4}$$

Introducing Γ, with a small transformation we obtain :

$$p=\frac{g}{D_p\left(\dfrac{1}{2L_s}+\dfrac{1}{L_p}\right)}\left[1+\frac{e^{-\frac{R}{L_p}}}{\Gamma-1}-\frac{\Gamma}{\Gamma-1}\,\theta_1\left(\frac{R}{L_p},\Gamma\right)\right]. \tag{6.5}$$

The term in the square bracket is here again a function of only $\dfrac{R}{L_p}$ and Γ. As the function was known this could be computed and was plotted in Fig. 4 with a solid line. Similarly to the former group of curves we again find that the curve which belongs to $\Gamma=0$ is the steepest, with increasing values the curves become gradually flatter and displaced. If $\dfrac{1}{2L_s}=\dfrac{1}{L_p}$, i. e. $\Gamma=1$ (6.5) becomes meaningless. In this case, according to the Appendix the distribution of holes is given by

$$p=\frac{gL_p}{2D_p}\left[1-e^{-\frac{R}{L_p}}\left(1-\frac{R}{L_p}\right)+\frac{R^2}{L_p^2}\,Ei\left(-\frac{R}{L_p}\right)\right]. \tag{6.6}$$

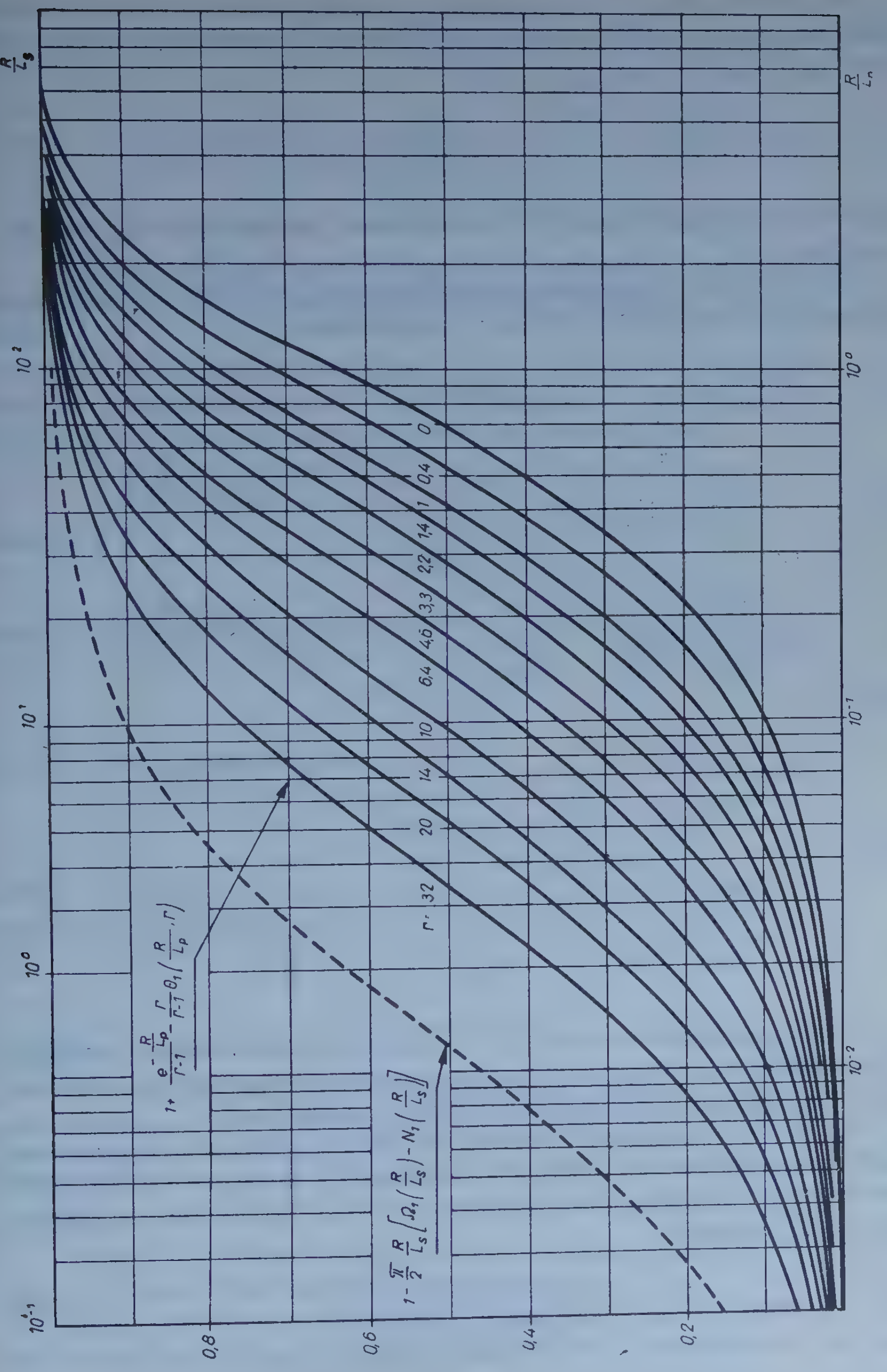

$\frac{R}{L_s}$
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
$\frac{R}{L_p}$
10^0
10^{-1}
10^{-2}
0,8
0,6
0,4
0,2
$r = 32$
20
14
10
6,4
4,6
3,3
2,2
1,4
1
0,4
0
$1 + \frac{e^{-\frac{R}{L_p}}}{r-1} - \frac{r}{r-1}\theta_1\left(\frac{R}{L_p}, r\right)$
$1 - \frac{\pi}{2}\frac{R}{L_s}\left[\Omega_1\left(\frac{R}{L_s}\right) - N_1\left(\frac{R}{L_s}\right)\right]$

Fig. 4

For special cases we also examined the case, where the inner recombination becomes negligible relative to the surface recombination. Now we obtain $\tau_p \to \infty$, $\lambda \to \infty$:

$$p = \frac{2g L_s}{D_p}\left[1 - \frac{\pi}{2}\,\frac{R}{2L_s}\,\Omega_1\left(\frac{R}{2L_s}\right) + \frac{\pi}{2}\,\frac{R}{2L_s}\,N_1\left(\frac{R}{2L_s}\right)\right]. \tag{6.7}$$

The term in the square bracket of the expression was plotted in Fig. 4 with a dotted line.

For the electron concentration and potential distribution according to the analysis of the previous section, we now obtain :

$$\begin{aligned} n \approx p_d + {} & \\ + \frac{g}{D_p\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_p}\right)} & \left[1 + \frac{e^{-\frac{R}{L_p}}}{\Gamma - 1} - \frac{\Gamma}{\Gamma - 1}\,\theta_1\left(\frac{R}{L_p}, \Gamma\right)\right] - \\ \frac{g(b-1)}{D_p\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_t}\right)} & \left|1 + \frac{e^{-\frac{R}{L_p}}}{\frac{L_t}{2L_s} - 1} - \frac{1}{1 - \frac{2L_s}{L_t}}\,\frac{R}{L_t}\,K_1\left(\frac{R}{L_t}\right)\right] \end{aligned} \tag{6.8}$$

and

$$\begin{aligned} \psi = \frac{ge(b-1)}{\sigma\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_p}\right)} & \left[1 + \frac{e^{-\frac{R}{L_p}}}{\Gamma - 1} - \frac{\Gamma}{\Gamma - 1}\,\Theta_1\left(\frac{R}{L_p}, \Gamma\right)\right] - \\ - \frac{ge(b-1)}{\sigma\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_t}\right)} & \left[1 + \frac{e^{-\frac{R}{L_t}}}{\frac{L_t}{2L_s} - 1} - \frac{1}{1 - \frac{2L_s}{L_t}}\,K_1\left(\frac{R}{L_t}\right)\right]. \end{aligned} \tag{6.9}$$

In these expressions at values $R \approx L_p$ the second term becomes negligible as the coefficients of the second term are by orders of magnitude smaller than those of the first term. They play a role only at values $R \approx L_t$.

Finally it is worth while to examine the limiting values of the expressions (6.5), (6.8) and (6.9) for the case of $R \to \infty$, that is to say in the case when the diameter of the illuminated area becomes very large. In this case, neglecting the terms L_t, we obtain :

$$p = \frac{g}{D_p\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_p}\right)}, \tag{6.10}$$

$$n \approx p_d + \frac{g}{D_p\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_p}\right)}, \tag{6.11}$$

and

$$\psi \approx \frac{eg(b-1)}{\sigma\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_p}\right)}. \tag{6.12}$$

These expressions give the charge concentration and the potential distribution in the semiconductors uniformly illuminated on their whole surface.

With the aid of the expression (6.10) we may determine the limit of the strength of illumination up to which the linear approximation may be used. Similarly to the previous sections it must be required that

$$p = \frac{g}{D_p\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_p}\right)} \leq 0{,}1\, p_d \tag{6.13}$$

which means that Einstein's relation

$$D_p = \frac{\mu_p kT}{e} \tag{6.14}$$

is taken into consideration and

$$g \leq \frac{0{,}1\,\sigma kT}{e^2}\left(\frac{1}{2L_s} + \frac{1}{L_p}\right) \tag{6.15}$$

must necessarily apply.

7. Experiments

From Fig. 4 it may be seen that with the increase of the ratio of surface recombination to bulk recombination, the graphs flatten out. The curves are plotted against $\log \frac{R}{L_p}$, plotting them versus $\log R$ causes a horizontal shift by $\log L_p$.

We had to determine the value of τ_p resp. s by this method from horizontal displacement and the slope of the curves.

The experimental arrangement is presented in Fig. 5. The image of a variable diaphragm D was projected on the surface of a germanium sample by the lens systems I and II. A point contact was placed in the centre of the circular light spot and the dependence of the photo e. m. f. on the spot radius was determined. The light beam was chopped by a rotating disk and the alternating photo e. m. f. was amplified.

Since the photo e. m. f. is proportional to the number of minority carriers, its values correspond to a quantity proportional to the term (6.4). The proportionality factor depends partly on the recombination, partly on the point contact. It was eliminated by normalizing the saturation value of the photo e. m. f. at very large values of R to 1.

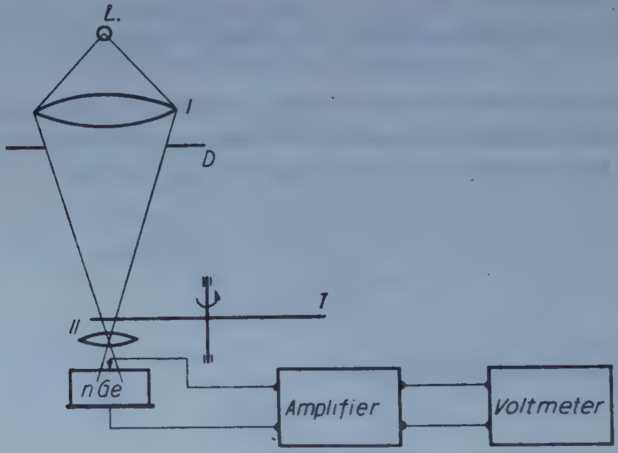


Fig. 5

Fig. 6 represents our experimental results for a germanium sample. Applying a fine polishing and etching the surface recombination rate decreased to a negligible value of the bulk recombination. The curve 1 corresponds to $s \approx 0$ and $L_p = 430\ \mu$. The curves 2 and 3 belong to later states of the same sample. The sample was held in air without any further treatment. The surface recombination rate was $s = 440$ cm/sec. resp. 1200 cm/sec after 1 resp. 2 weeks.

Then the surface was roughened. In this case, however, no photo e. m. f. was observed with the apparatus, having a sensitivity 1 μV. Finally the roughened surface was etched for 1 minute. Then a slight photo e. m. f. was found and according to the curve $s = 6500$ cm/sec.

Summarizing the results, a suitable method was developed for the determination of slight changes in the surface recombination rate of a germanium sample, without destruction of the crystal. Unfortunately, the method is not applicable in case of high values of s because of the low values of the photo e. m. f.

It is a pleasure to express my greatest thanks to Dr. T. A. Hoffmann for his constructive criticism. I am indebted to Mrs. Z. Bodó, Mrs. S. Tóth-Pál and F. Kedves for their invaluable help with the numerical calculations.

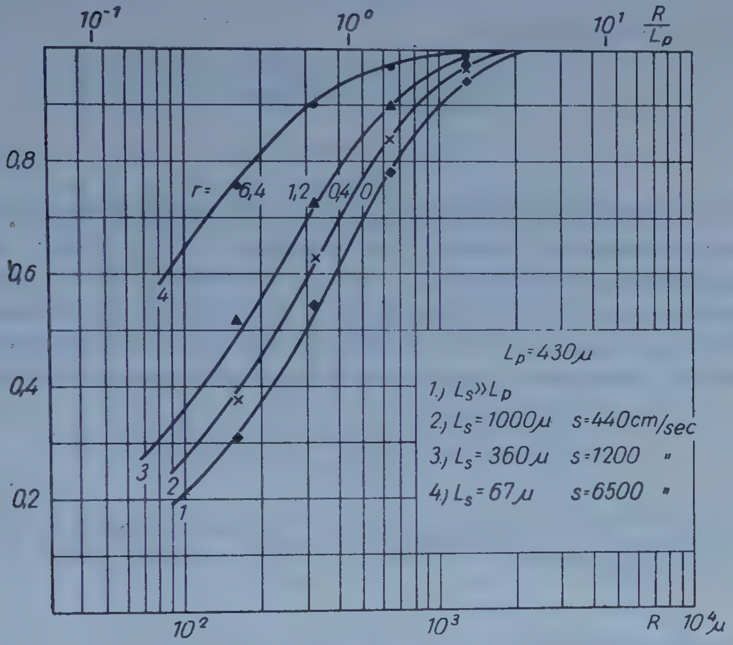


Fig. 6

Appendix

Let us introduce the following functions of two variables :

$$\Theta_0(x,\Gamma) = \int_x^\infty \frac{e^{-\xi}\,d\xi}{(\xi^2 - x^2 + \Gamma^2 x^2)^{1/2}}, \tag{A.1}$$

$$\Theta_1(x,\Gamma) = \int_x^\infty \frac{e^{-\xi}\,\xi\,d\xi}{(\xi^2 - x^2 + \Gamma^2 x^2)^{1/2}}. \tag{A.2}$$

These functions can be reduced to known ones if $\Gamma = 0$ and $\Gamma = 1$.

If $\Gamma = 0$ (substituting $\xi = x\eta$)

$$\Theta_0(x,0) = \int_1^\infty \frac{e^{-x\eta}\,d\eta}{(\eta^2 - 1)^{1/2}} = K_0(x), \tag{A.3}$$

$$\Theta_1(x,0) = x\int\limits_1^\infty \frac{e^{-x\eta}\,\eta\,d\eta}{(\eta^2-1)^{1/2}} = x\,K_1(x). \tag{A.4}$$

If $\Gamma = 1$ we simply get :

$$\theta_0(x,1) = -Ei(-x), \tag{A.5}$$

$$\theta_1(x,1) = -e^{-x}. \tag{A.6}$$

In the expressions given above K_0 and K_1 are modified Hankel functions, and Ei is the exponential integral. The functions Θ_0 and Θ_1 exhibit continuous transition between Bessel functions and exponential integrals and exponential functions respectively if Γ is varying continuously. Their values were determined with an accuracy of 1% and they are presented in Tables III and IV.

With the aid of these functions the following integrals can be evaluated :

A) If $a > 0,\ b > 0,\ c \geq 0,\ d > 0$:

$$\int\limits_0^\infty \frac{e^{-ax-b(x^2+2cx+d^2)^{\frac{1}{2}}}}{(x^2+2cx+d^2)^{1/2}}\,dx = e^{ac}\,\Theta_0\left[ac+bd,\ \sqrt{\frac{(a^2-b^2)(d^2-c^2)}{(ac+bd)^2}+1}\right] \tag{A.7}$$

by the simple substitution :

$$\xi = ac + ax + b\,(x^2+2cx+d^2)^{1/2}.$$

If $c = 0$ and $b \to 0$:

$$\int\limits_0^\infty \frac{e^{-ax}\,dx}{(x^2+d^2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\pi}{2}\,[\Omega_0(ad) - N_0(ad)] \tag{A.8}$$

B) If $a > 0,\ b \geq 0,\ c \geq 0,\ d > 0,\ a \neq b$

$$\int\limits_0^\infty e^{-ax-b(x^2+2cx+d^2)^{\frac{1}{2}}}\,dx = \frac{a}{a^2-b^2}\,e^{-bd} - \frac{b e^{ac}}{a^2-b^2}\,\Theta_1\Bigg[ac+$$

$$+bd,\ \sqrt{\frac{(a^2-b^2)(d^2-c^2)}{(ac+bd)^2}+1}\ \Bigg], \tag{A.9}$$

as also follows from the substitution given above. Furthermore, this substitu-

Table III

Γ^2	x / Γ	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5
0	0	6,33	5,41	4,72	4,03	3,11	2,43	1,75	0,924	0.420	0,114	0,00361
0,19	0,436	5,97	5,06	4,36	3,68	2,77	2,11	1,47	0,720	0,303	0,0735	0,00196
0,6	0,775	5,76	4,84	4,16	4,37	2,58	1,92	1,31	0,614	0,247	0,0564	0,00138
0,8	0,894	5,69	4,78	4,09	3,41	2,52	1,87	1,26	0,584	0,231	0,0518	0,00124
1,0	1	5,64	4,73	4,04	3,36	2,47	1,82	1,22	0,560	0,219	0,0489	0,00115
1,2	1,095	5,59	4,68	3,99	3,31	2,43	1,79	1,19	0,540	0,210	0,0458	0,00107
1,4	1,183	5,55	4,64	3,96	3,27	2,39	1,75	1,16	0,522	0,201	0,0438	0,00100
2	1,414	5,45	4,54	3,85	3,17	2,30	1,67	1,09	0,480	0,181	0,0387	0,000866
3	1,732	5,33	4,42	3,73	3,06	2,19	1,57	1,01	0,432	0,159	0,0333	0,000727
5	2,236	5,16	4,25	3,57	2,90	2,04	1,44	0,907	0,374	0,134	0,0271	0,000577
11	3,317	4,88	3,97	3,29	2,62	1,80	1,23	0,744	0,288	0,0984	0,0193	0,000397
21	4,5826	4,62	3,73	3,05	2,39	1,59	1,05	0,615	0,227	0,0749	0,0143	0,000289
41	6,403	4,34	3,45	2,78	2,14	1,37	0,877	0,493	0,172	0,0554	0,0104	0,000210
101	10,05	3,96	3,06	2,41	1,80	1,09	0,660	0,351	0,116	0,0361	0,00673	0,000134
201	14,18	3,64	2,76	2,13	1,54	0,888	0,517	0,264	0,0838	0,0257	0,00477	0,0000951
401	20,03	3,31	2,46	1,85	1,30	0,707	0,394	0,194	0,0598	0,0183	0,00339	0,0000673
1001	31,64	2,90	2,10	1,52	1,02	0,517	0,270	0,126	0,0381	0,0116	0,00214	0,0000426

$\Theta_0(x; \Gamma)$

Table IV

Γ \ x	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5
0	1,00	1,00	1,00	0,999	0,956	0,985	0,955	0,828	0,602	0,280	0,020
0,436	0,999	0,998	0,996	0,991	0,975	0,948	0,890	0,714	0,474	0,194	0,0112
0,775	0,998	0,996	0,992	0,984	0,961	0,921	0,845	0,645	0,404	0,154	0,00804
0,894	0,998	0,996	0,991	0,982	0,956	0,913	0,831	0,624	0,384	0,144	0,00730
1	0,998	0,995	0,990	0,980	0,951	0,905	0,819	0,607	0,368	0,135	0,00674
1,095	0,998	0,995	0,989	0,979	0,947	0,898	0,808	0,591	0,354	0,129	0,00629
1,183	0,998	0,994	0,988	0,977	0,944	0,892	0,798	0,577	0,343	0,123	0,00591
1,414	0,997	0,993	0,986	0,973	0,934	0,876	0,773	0,545	0,314	0,109	0,00512
1,732	0,997	0,992	0,983	0,967	0,922	0,855	0,742	0,506	0,282	0,0952	0,00440
2,236	0,996	0,989	0,978	0,958	0,900	0,824	0,699	0,450	0,242	0,0787	0,00344
3,317	0,993	0,984	0,969	0,941	0,866	0,766	0,619	0,369	0,185	0,0567	0,00239
4,5826	0,991	0,978	0,958	0,920	0,823	0,708	0,546	0,302	0,143	0,0434	0,00178
6,403	0,988	0,970	0,943	0,894	0,777	0,639	0,466	0,288	0,108	0,0311	0,00126
10,05	0,980	0,954	0,914	0,845	0,694	0,534	0,359	0,166	0,0715	0,0201	0,000808
14,18	0,973	0,937	0,885	0,799	0,619	0,450	0,284	0,122	0,0511	0,0144	0,000578
20,03	0,964	0,915	0,846	0,740	0,537	0,366	0,217	0,0887	0,0369	0,0102	0,000406
31,64	0,943	0,874	0,781	0,646	0,424	0,265	0,147	0,0613	0,0253	0,00685	0,000279

$\Theta_1 (x, \Gamma)$.

tion leads for $a = b > 0$ to the following results :

$$\int_0^\infty e^{-ax-a(x^2+2cx+d^2)^{\frac{1}{2}}}\,dx = \frac{e^{-ad}}{2a} - \frac{1}{2}(c-d)\,e^{-ad} - \\ - \frac{a}{2}(c^2-d^2)\,e^{ac}\,E_i(-ac-ad). \tag{A.10}$$

C) If $a \geq 0,\ b > 0,\ c > 0,\ d > 0$:

$$\int_0^\infty \frac{e^{-a(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}}}{(x^2+b^2)^{1/2}+c}\,J_0(dx)\,x\,dx = \frac{e^{-b(a^2+d^2)^{\frac{1}{2}}}}{(a^2+d^2)^{1/2}} - \\ - c\,e^{ac}\,\Theta^0\left[ac+b(a^2+d^2)^{1/2},\ \sqrt{\frac{(c^2-b^2)\,d^2}{[ac+b(a^2+d^2)^{1/2}]^2}+1}\right]. \tag{A.11}$$

Since

$$\int_0^\infty \frac{e^{-a(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}}}{(x^2+b^2)^{1/2}+c}\,J_0(dx)\,x\,dx = \\ = \int_0^\infty\!\!\int_0^\infty e^{-a(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}-t[(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}+c]}\,J_0(dx)\,x\,dx\,dt. \tag{A.12}$$

Since

$$-\int_0^\infty \frac{e^{-(t+a)(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}}}{(x^2+b^2)^{1/2}}\,J_0(dx)\,x\,dx = \\ = -\frac{e^{-b(t^2+2at+a^2+d^2)^{\frac{1}{2}}}}{(t^2+2at+a^2+d^2)^{1/2}}. \tag{A.13}$$

Integrating (A.12) partially

$$\int_0^\infty \frac{e^{-a(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}}}{(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}+c}\,J_0(dx)\,x\,dx = \\ = \frac{e^{-b(a^2+d^2)^{\frac{1}{2}}}}{(a^2+d^2)^{1/2}} - c\int_0^\infty \frac{e^{-ct-b(t^2+2at+a^2+d^2)^{\frac{1}{2}}}}{(t^2+2at+a^2\mp t^2)^{1/2}}\,dt. \tag{A.14}$$

With the aid of (A.7), (A.14) leads immediately to (A.11)

If $a = 0, \quad b \to 0$

$$\int_0^\infty \frac{J_0(dx)}{x+c}\, x\, dx = \frac{1}{d} - \frac{\pi c}{2}\left[\Omega_0(cd) - N_0(cd)\right]. \tag{A.15}$$

D) Similarly we get, if $a \geq 0$, $b > 0$, $c > 0$, $d > 0$, and $c \neq b$

$$\int_0^\infty \frac{e^{-a(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}}}{(x^2+b^2)^{1/2}+c} J_1(dx)\, dx = \frac{e^{-ab}}{d(b+c)} + \frac{b e^{-b(a^2+d^2)^{\frac{1}{2}}}}{d(c^2-b^2)} -$$

$$- \frac{c\, e^{ac}}{d(c^2-b^2)}\, \Theta_1\left[ac + b(a^2+d^2)^{1/2}, \sqrt{\frac{(c^2-b^2)\,d^2}{[ac+b(a^2+d^2)^{1/2}]^2}+1}\,\right]. \tag{A.16}$$

If $c = b$:

$$\int_0^\infty \frac{e^{-a(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}}}{(x^2+b^2)^{1/2}+b} J_1(dx)\, dx = \frac{e^{-ab}}{2bd} - \frac{e^{-b(a^2+d^2)^{\frac{1}{2}}}}{2bd} -$$

$$- \frac{a-(a^2+d^2)^{1/2}}{2d}\, e^{-b(a^2+d^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{bd}{2}\, e^{ab}\, Ei\left[-ab - b(a^2+d^2)^{1/2}\right]. \tag{A.17}$$

In (A.16) if $a = 0$ and $b \to 0$

$$\int_0^\infty \frac{J_1(dx)\, dx}{x+c} = \frac{1}{dc}\left\{1 - \frac{\pi}{2}\, dc\left[\Omega_1(dc) - N_1(dc)\right]\right\}. \tag{A.18}$$

Finally:

$$\lim_{d\to\infty} d \int_0^\infty \frac{e^{-a(x^2+b^2)^{\frac{1}{2}}}}{(x^2+b^2)^{1/2}+c} J_1(dx)\, dx = \frac{e^{-ab}}{b+c}. \tag{A.19}$$

REFERENCES

1. C. **Herring**, Bell Syst. Techn. Journ., **28**, 401, 1949.
2. W. **van Roosbroek**, Bell Syst. Techn. Journ., **29**, 560, 1950.
3. W. **Shockley**, G. L. **Pearson** and F. H. **Haynes**, Bell Syst. Techn. Journ. **28**, 344, 1949.
4. W. **Shockley**, Bell Syst. Techn. Journ., **28**, 435, 1949.
5. W. **van Roosbroek**, Journ. Appl. Phys., **26**, 380, 1955.
6. W. **Shockley**, Electrons and Holes in Semiconductors, D. van Nostrand Company, 1950.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

З. БОДО

Резюме

Автором работы исследованы распределение носителей зарядов и изменение потенциала внутри полубесконечного полупроводника, — когда на поверхности генерируются неосновные носители зарядов в произвольном распределении. Результаты были получены для случая не очень сильного возбуждения в виде точного интеграла.

Как специальный случай вычислена зависимость фотопотенциала, генерированного световым пятном круглой формы, от диаметра светового пятна. По результатам проведенных измерений открывается возможность для определения внутренней рекомбинации, а также и скорости поверхностной рекомбинации.

LAUFENDE SCHICHTEN KLEINER AMPLITUDE IN DER ARGON-NIEDERDRUCK-ENTLADUNG*

Von

KARL WOJACZEK

DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN, PHYSIKALISCH-TECHNISCHES INSTITUT, BERLIN

(Vorgelegt von G. Szigeti. — Eingegangen: 17. II. 1959)

Unter gewissen Entladungsbedingungen können in der homogenen positiven Säule durch geeignete Störungen am Kathodenende der Säule künstlich laufende Schichten erzeugt werden, welche als kleine Störungen der homogenen Säule aufzufassen sind. Das Dispersionsverhalten dieser laufenden Schichten wurde für Argon-Niederdruckentladungen bei verschiedenen Drucken experimentell untersucht. Die beobachteten Gesetzmässigkeiten lassen sich aus einer linearisierten Diffusionstheorie der nichtstationären positiven Säule herleiten.

1. Einleitung

In weiten Bereichen der Entladungsparameter ist die positive Säule der Niederdruckentladung nicht homogen, sondern geschichtet [1]. Unabhängig davon, ob laufende oder ruhende Schichten vorliegen, kann man dem Aufbau der Einzelschicht nach zwei extreme Schichttypen unterscheiden: Die Schicht des ersten Typs besteht aus einem ausgeprägten Schichtkopf mit scharfem Kathodensaum und einem längeren Schwanzteil. Der Verlauf der Lichtintensität längs des Rohres lässt sich in diesem Fall als eine Folge von Zackenimpulsen darstellen (δ-Schichten). Die Schichten des zweiten Typs sind dagegen durch kleine sinusförmige Schwankungen der Lichtintensität bei einem hohen Gleichlichtanteil zu charakterisieren. Derartige Schichten erscheinen bei visueller oder photographischer Beobachtung nur als verschwommene, wenig ausgeprägte Gebilde. Die unter nicht besonders ausgewählten Bedingungen beobachtbaren Schichten stellen meist einen Zwischentyp zwischen den beiden genannten Typen dar.

Beide Extremfälle sind einer theoretischen Behandlung zugänglich. Wegen der starken Nichtlinearitäten ist die Theorie der δ-Schichten kompliziert und erst in neuerer Zeit mit Erfolg in Angriff genommen worden [2]. Eine grössere Anzahl von Arbeiten dagegen behandelt den Fall der verschwommenen Schichten, in dem die Schichten als kleine Störungen der homogenen positiven Säule aufgefasst werden können [3]—[8]. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen dieser Theorie und dem Experiment ist aber im allgemeinen noch sehr unbefriedigend. Man erhält zwar die Schichtweite in annähernd richtiger Grösse, jedoch für die laufenden Schichten stimmen die errechneten Schichtfrequenzen bzw. Laufgeschwindigkeiten nicht einmal grössenordnungsmässig mit den Messwerten überein [4], soweit überhaupt quantitative Resultate in dieser Richtung geliefert werden. Ob die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment darauf beruht, dass die bei der Theorie vorausgesetzte Linearität der Störungen verletzt ist oder darauf, dass die bisher ausgearbeiteten Theorien der kleinen Störungen der Säule noch in entscheidender Weise mangelhaft sind, kann solange nicht entschieden werden, wie zum Vergleich nur »nichtlineare« Schichten herangezogen werden.

---

* Vortrag auf dem Colloquium über Gasentladungsphysik in Balatonvilágos 1958.

Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, ist es notwendig, laufende Schichten kleiner Amplitude zu züchten und somit gerade die bisher wenig beachteten verschwommenen Schichten eingehend experimentell zu untersuchen.

2. Messanordnung und Messbereich

Laufende Schichten kleiner Amplitude lassen sich im Übergangsbereich zwischen homogener und geschichteter Säule beobachten. Oberhalb der im schraffierten Gebiet der Abb. 1 verlaufenden Grenzstromstärke i_G ist die positive Säule bei ungestörtem Gleichstrombetrieb frei von laufenden Schichten [9]. i_G beträgt bei den Edelgasen grössenordnungsmässig einige Ampere und ist für Ar kleiner als für Ne und He. Deshalb wurde als Untersuchungssubstanz Argon gewählt. Der Aufbau des verwendeten Entladungsgefässes ist der Abb. 2 zu entnehmen. Der Innendurchmesser des Rohres betrug 3,1 cm. Das Rohr wurde an der Pumpe betrieben, sodass die Messungen bei verschiedenen Drucken durchgeführt werden konnten. Die Drucke variierten zwischen 0,2 und 4 Torr. Zwei Sonden üblicher Bauart gestatteten, die Elektronentemperatur und den Potentialgradienten der Säule zu messen. Die laufenden Schichten selbst wurden auf photoelektrischem Wege mittels Elektronenstrahloszillographen ausgemessen.

Die Untersuchungen zeigten, dass man laufende Schichten kleiner Amplitude mit besoders deutlichen Gesetzmässigkeiten erhält, wenn man von einer Entladung mit homogener Säule bei einer Stromstärke dicht oberhalb i_G ausgeht und in ihr laufende Schichten künstlich anregt. Dies kann dadurch geschehen, dass man das kathodennahe Gebiet mit einer geeignet gewählten Frequenz auf elektrischem Wege stört [10]. Hierzu diente die Hilfselektrode H. Zwischen ihr und der Kathode K_1 wurde eine Hilfsentladung meist im Impulsbetrieb gebrannt. Die anregenden Einzelimpulse dauerten jeweils etwa 10 μs, die Impulsamplitude betrug etwa 1 kV. Die Anregung der künstlichen Schichten mit Impulsen hat den Vorteil, dass man die Lichtschwankungen auf Grund der Strommodulation gut von den eigentlichen laufenden Schichten trennen kann. Unter diesen Bedingungen treten die laufenden Schichten mit der wählbaren Störfrequenz auf, soweit ein gewisses Frequenzintervall nicht überschritten wird. Je nach der eingestellten Frequenz der Störung und damit der Schichten sind auch bei sonst festgehaltenem Entladungszustand die Schichtparameter verschieden. Dies erscheint zunächst als eine Komplizierung der Verhältnisse, ermöglicht aber bei näherer Betrachtung einen tieferen Einblick in den Schichtungsmechanismus.

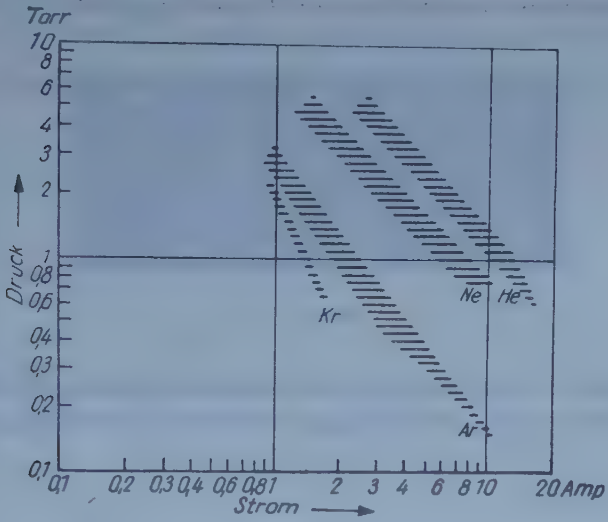


Abb. 1

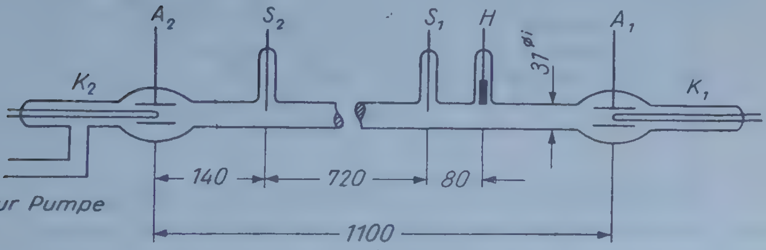


Abb. 2

3. Messergebnisse

Die künstlich erzeugten laufenden Schichten kleiner Amplitude zeigen ein streng sinusförmiges Schwingungsbild, auch wenn sie durch eine Impulsentladung angeregt werden (Abb. 3). Sie sollten also treffender als Wellen bezeichnet werden, und zwar, wie noch näher begründet werden wird, als Elektronentemperaturwellen.

Die Wellenlänge, d. h. die Schichtweite s, hängt linear von der Schichtfrequenz ab, wie Abb. 4 für $p = 0{,}5$ Torr zeigt. Die Laufgeschwindigkeit $v = s \cdot \nu$, die übrigens von der Anode zur Kathode gerichtet ist, wächst daher etwa quadratisch mit der Frequenz. Es lassen sich allerdings nicht Schichten von beliebig kurzer oder beliebig langer Schichtweite erzeugen, sondern nur solche, bei denen der Schichtabstand nicht kleiner als etwa der zweifache und nicht grösser als etwa der sechsfache Rohrradius ist. Von der Stromstärke sind die Schichtweiten oberhalb der Grenzstromstärke nur wenig abhängig.

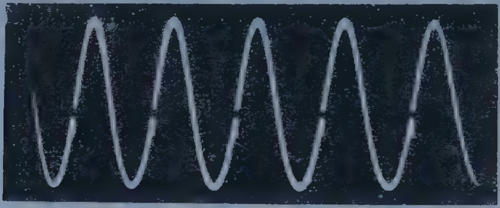


Abb. 3

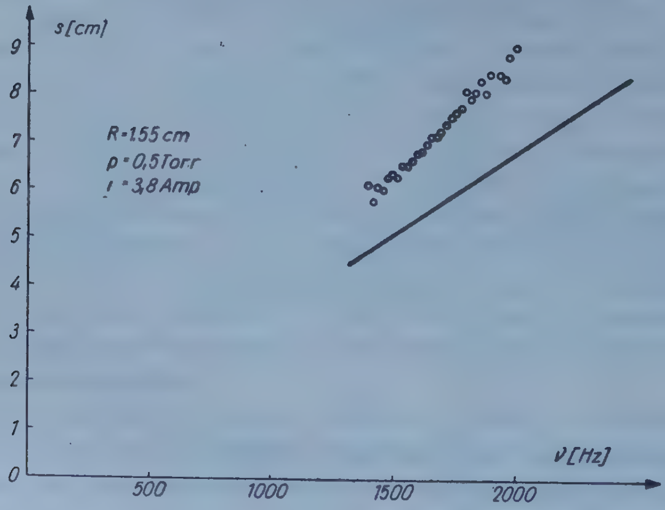


Abb. 4

Dagegen kann noch folgende wichtige Beobachtung gemacht werden: In axialer Richtung bleiben die Schichtamplituden nicht konstant, sondern nehmen in Abhängigkeit vom Abstand x von der Anode exponentiell zu oder ab. Die Schichten lassen daher eine Beschreibung zu in der Form

$$A\,e^{i(kx-\omega t)} = A\,e^{-dx}\,e^{i(\varkappa x-\omega t)} \tag{1}$$

mit $k = \varkappa + id$, $\varkappa = \dfrac{2\pi}{s}$. Auch die Amplifikation d ist bei festgehaltenem Entladungszustand eine Funktion der Frequenz (Abb. 5). $d(\nu)$ nimmt bei einer

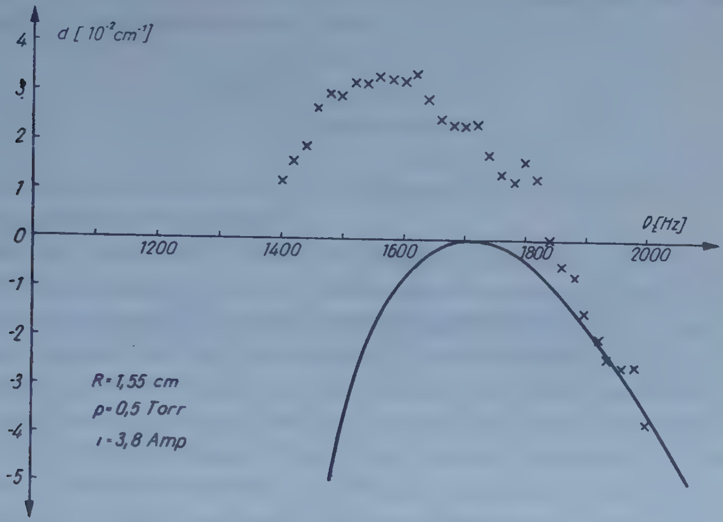


Abb. 5

bestimmten Frequenz ν_0 ein Maximum an. Diese Frequenz stimmt recht genau mit der Frequenz überein, mit der unterhalb der Grenzstromstärke natürliche laufende Schichten auftreten. Bei Störungen der positiven Säule mit Frequenzen weit ab von der Resonanzfrequenz werden die erzeugten laufenden Schichten sehr stark gedämpft, und man kann sie nur auf einem kurzen Säulenabschnitt anodenseitig von der Störstelle beobachten, und ihre Ausmessung ist daher schwierig.

Die Amplifikationskurve ist noch stark vom Strom abhängig. Eine Vergrösserung des Stroms verschiebt die Kurve als Ganzes in Richtung kleinerer Amplifikation. Die Frequenzlage des Amplifikationsmaximums bleibt dabei innerhalb der Messgenauigkeit erhalten. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der maximalen Amplifikation d_0 vom Entladungsstrom. In Nähe der Grenzstromstärke hat $d_0(i)$ eine Nullstelle und steigt mit sinkendem Strom rasch an. Auch noch unterhalb der Grenzstromstärke kann d_0 am Kathodenende der

Säule gemessen werden. Die dort gefundenen Werte schliessen sich den Werten, die oberhalb der Grenzstromstärke gewonnen werden, stetig an.

Bei anderen Druckwerten sind die Gesetzmässigkeiten qualitativ dieselben, nur die Resonanzfrequenz ändert sich wesentlich.

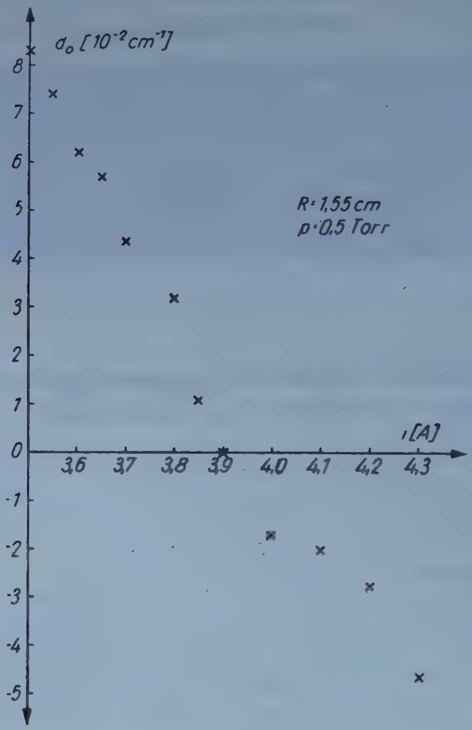


Abb. 6

4. Folgerungen

Aus den experimentellen Beobachtungen ergeben sich für den Aufbau einer linearen Schichttheorie folgende wichtige Hinweise :

1. Bei Schichten kleiner Amplitude hängt die Amplitude exponentiell vom Abstand von der Anode (genauer gesagt, vom Abstand von der Kathode) ab.
2. Die Schichtfrequenz ist als ein innerhalb gewisser Grenzen frei wählbarer Parameter aufzufassen.
3. Das natürliche Schichtungsverhalten ist durch die Lage des Amplifikationsmaximums festgelegt.
4. Die Grenzstromstärke für den Existenzbereich laufender Schichten ist annähernd durch die Nullstelle der maximalen Amplifikation bestimmt.

Die bisherigen linearen Theorien der laufenden Schichten [3], [4], [6] rechnen dagegen von vornherein mit $d = 0$ und können daher nicht in der Lage sein, die Gesetzmässigkeiten der laufenden Schichten richtig zu liefern. Eine genauere Überprüfung [11] zeigt nun, dass man zu keiner besseren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kommt, wenn man nur den Wellenansatz durch Zulassung einer frequenzabhängigen Amplifikation erweitert. Die so im Ansatz erweiterte Theorie liefert noch kein Maximum der Amplifikation bei einer endlichen Frequenz. Das Verständnis des Amplifikationsmaximums stellt daher einen Schlüssel zum Verständnis des Mechanismus der laufenden Schichten überhaupt dar.

5. Das Modell

Wir machen uns von dem Mechanismus, der den laufenden Schichten zu Grunde liegt, folgendes Bild [13]:

Wie viele experimentelle Untersuchungen [12] zeigen, unterliegen in der geschichteten positiven Säule die Elektronenkonzentration und die Elektronentemperatur periodischen Schwankungen. Dementsprechend variiert auch die Trägerneuerzeugung örtlich bzw. zeitlich. Da die Elektronen auf Grund ihrer hohen Beweglichkeit schnell abwandern, bilden sich durch Ionenüberfluss bzw. Ionenmangel bedingte Raumladungen heraus. Diese Raumladungen sind mit einer Potentialwelle verknüpft, durch welche den Elektronen, die sie durchlaufen, eine periodisch variierende Energie zugeführt wird. Die Elektronen setzen diese dem Feld entnommene Energie sehr rasch durch Stösse in thermische Energie um und sorgen damit für die Aufrechterhaltung der Elektronentemperatur- und Elektronenkonzentrationsschwankungen. Da die Trägerneubildung der Elektronenkonzentration proportional ist, aber exponentiell gemäss $\exp(-U_i/U_e)$ von der Elektronentemperatur abhängt, spielen für die Schichten die Elektronentemperaturschwankungen die bedeutendere Rolle. Somit kann man die Schichten definieren als Elektronentemperaturwellen, die sich im Wechselspiel mit Ionenwellen aufrechterhalten.

Soweit kann dieses Modell auch die Verhältnisse bei stehenden Schichten verdeutlichen. Das Auftreten wandernder Elektronentemperaturwellen ist offensichtlich eng verknüpft damit, dass die Amplifikation bei einer endlichen Frequenz, der natürlichen Schichtfrequenz, ein Maximum annimmt. Dieses Maximum kann unter Zuhilfenahme der experimentellen Erfahrung, dass sich die Schichtweite mit wachsender Frequenz vergrössert, als Wirkung zweier gegenläufiger Effekte verstanden werden: Da die Ionen gegenüber der Wanderungsgeschwindigkeit der Temperaturwellen als praktisch ruhend anzusehen sind, muss die Schichtfrequenz mit einem entsprechenden Auf- und Abbau der positiven Raumladung, also mit Ionenerzeugungs- und Vernichtungsprozessen derselben Frequenz verknüpft sein. Da die Lebensdauer der Ionen einen endlichen, durch die Geometrie des Entladungsrohres bedingten Wert hat, wird die Ionenkonzentration örtlich umso weniger zu schwanken vermögen, je grösser (bezogen auf die reziproke Lebensdauer) die Frequenz ist. Dies entspricht einer grösseren Dämpfung der Potentialwelle und damit der Schichtamplituden bei höheren Frequenzen. Für niedrige Frequenzen sind die Schichtweiten kleiner, und die Wärmeleitung der Elektronen, welche die örtlichen Elektronentemperaturunterschiede auszugleichen sucht, kommt entscheidend ins Spiel und sorgt für eine stärkere Dämpfung der Elektronentemperaturwelle und damit der Schichtamplituden.

Somit ist der Abfall der Amplifikationskurve für abnehmende Frequenzen durch die Wärmeleitung der Elektronen, der Abfall der Amplifikationskurve für grosse Frequenzen durch die »Ionenträgheit« bedingt. Diese beiden Effekte müssen also bei einer theoretischen Behandlung der Schichten vor allem berücksichtigt werden.

6. Ergebnisse der Theorie

Das beschriebene Modell wurde unter Zugrundelegung der Trägerbilanzgleichungen für das Elektronen- und Ionengas, der Poisson-Gleichung und der Energiebilanz der Elektronen für kleine Störungen der homogenen positiven Säule durchgerechnet [13]. Dabei wurden die Wärmekonvektion des Elektronengases, die Thermodiffusion, die Temperaturabhängigkeit der Energieverluste durch Elektronenstoss vernachlässigt und überwiegende Direktionisation durch Elektronenstoss angenommen. Unter der Voraussetzung

$$|d| \ll |\varkappa|, \tag{2}$$

die bei den beschriebenen Versuchen immer erfüllt ist, ergeben sich für die Wellenzahl $\varkappa$ und die Amplifikation d in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ folgende Ausdrücke:

$$\varkappa(\omega) = \frac{2\pi}{s} = \frac{1}{2}\,\frac{\lambda^2}{R^2}\,\frac{b_p U_e U_i^*}{\omega W}, \tag{3}$$

$$d(\omega) = \frac{-W U_e \varkappa^4 + W \dfrac{\lambda^2}{R^2} U_e \varkappa^2 - E \dfrac{\lambda^2}{R^2} U_i^*}{\dfrac{1}{2}\,\dfrac{\lambda^2}{R^2} U_i^* U_e}. \tag{4}$$

Dabei sind $\lambda = 2{,}4$, b_p die Beweglichkeit der positiven Ionen, $U_e = kT_e/e$ die Volt-Elektronentemperatur, E der axiale Potentialgradient und R der Rohrradius. In $U_i^* = U_i + 0{,}5\, U_e$ ist U_i die Ionisationsspannung des verwendeten Gases. Die Grösse W bedeutet im wesentlichen das Verhältnis zwischen der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen und der Stromdichte. W ist frequenzunabhängig und kann hier als offener Parameter angesehen werden, solange die Wärmeleitfähigkeit nicht genau bekannt ist.

Nach Gleichung (3) ist die Schichtweite proportional der Schichtfrequenz. Dann erkennt man leicht aus Gleichung (4), dass die Amplifikation bei einer endlichen Frequenz ein Maximum annimmt. Die Lage des Maximums ist durch

$$\varkappa_0^2 = \frac{1}{2}\,\frac{\lambda^2}{R^2}\,, \qquad s_0 = \frac{2\pi\sqrt{2}}{\lambda}\, R = 3{,}71 \cdot R \tag{5}$$

bestimmt. Die zugehörige maximale Amplifikation beträgt

$$d_0 = \frac{W U_e \dfrac{\lambda^2}{R^2} - 4 E U_i^*}{2\, U_e U_i^*}\,. \tag{6}$$

Für die Grenzstromstärke ist $d_0 \approx 0$. Daraus erhält man im Grenzbereich für W den Wert

$$W\,(i_G) = \frac{4\, E R^2}{U_e \lambda^2}\, U_i^*\,, \tag{7}$$

welcher bei bekanntem $W = W(i)$ als Bedingungsgleichung für die Grenzstromstärke angesehen werden kann. Setzt man diesen Wert in (3) und (4) ein, so kann man für den Grenzbereich die Schichtdispersion und die Amplifikation allein aus U_i und b_p und den Entladungsparametern R, E, U_e berechnen. Unter Zuhilfenahme von (5) ergibt sich für die Resonanzfrequenz, in der Form des PUPP'schen Ähnlichkeitsgesetzes [14] aufgeschrieben, der Ausdruck

$$R\nu_0 = \frac{\lambda^3\, b_{p_1}\, U_e^2}{8\pi\sqrt{2}\,(R p_0)^2\,(E/p_0)}\,. \tag{8}$$

Dabei ist $b_{p_1} = \dfrac{b_p}{p_0}$ und p_0 der auf 0°C reduzierte Gasdruck.

7. Vergleich mit dem Experiment

Bei 0,5 Torr beträgt die Grenzstromstärke $i_G = 3{,}6$ A. Dicht oberhalb der Grenzstromstärke wurde aus Sondenmessungen die Elektronentemperatur zu $T_e = 15\,600$ °K und der axiale Potentialgradient zu $E = 0{,}3$ V/cm bestimmt.

Mit diesen Werten erhält man die in den Abb. 4 und 5 durch die ausgezogenen Kurven dargestellten Verläufe für $s(\nu)$ und $d(\nu)$. Die theoretische Amplifikationskurve ist der experimentellen Kurve in ihrem Verlauf sehr ähnlich. Dass die theoretische Kurve tiefer liegt, ist darin begründet, dass die Amplifikation eben für den Fall $d_0 = 0$ berechnet wurde.

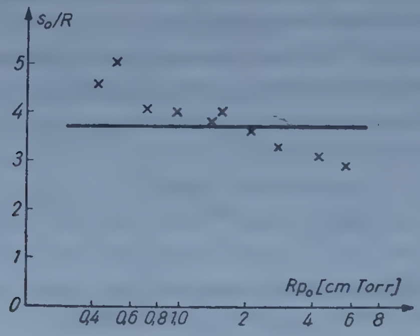


Abb. 7

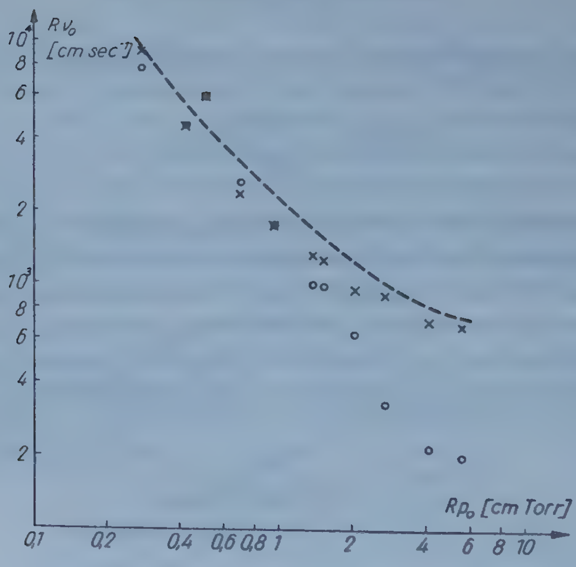


Abb. 8

Abb. 7 gibt die Messpunkte für die relative Schichtweite s_0/R im Resonanzfall bei der Grenzstromstärke auch für andere Drucke wieder. Wie man erkennt, stellt der theoretische Wert $s_0/R = 3{,}71$ eine gute Approximation für die experimentellen Werte dar.

Schliesslich kann auch noch der Ausdruck (8) überprüft werden. In Abb. 8 sind die Messwerte durch ein Kreuz gekennzeichnet, der zu der gleichen Abszisse gehörende theoretische Wert (8) ist als ein Kreis eingetragen. Die gestrichelte Kurve stellt die von Pupp [14] angegebenen Frequenzen der natürlichen Schichten dar, die durchaus zum Vergleich herangezogen werden können, da die natürliche Schichtfrequenz mit der Resonanzfrequenz praktisch zusammenfällt. Für die kleinen Rp_0-Werte ist die Übereinstimmung gut. Dagegen ergibt sich für $R\nu_0$ noch ein zu starker Abfall mit wachsenden Rp_0-Werten. Hier muss die Theorie noch verbessert werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Schichtparametern durchaus befriedigend ist, besonders wenn man an die vielen Vereinfachungen denkt, unter denen die Theorie entwickelt wurde. Man darf daher hoffen, durch weitere Verfeinerung der Theorie auch eine volle quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erzielen. Diesbezügliche Untersuchungen sind noch im Gange.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Francis, Handbuch der Physik, **22**, 142 ff., 1956.
2. А. В. Недоспасов, ЖТФ, **28**, 173, 1958.
3. M. J. Druyesteyn, Physica, **1**, 273, 1934.
4. S. Watanabe and N. L. Oleson, Phys. Rev., **99**, 1701, 1955.
5. И. М. Чапник, ДАН СССР, **107**, 529, 1956. (Deutsch: Physik. Abhandl. SU, **10**, 221, 1958.); ЖТФ, **27**, 978, 1957.
6. H. S. Robertson, Phys. Rev., **105**, 368, 1957.
7. О. В. Прудковская и М. Ф. Широков, ДАН СССР **112**, 1023, 1957.
8. О. В. Прудковская, ДАН СССР, **117**, 601, 1957.
9. W. Pupp, Physik. Z., **33**, 844, 1932.
10. K. Wojaczek, Ann. Physik, **2**, 68, 1958.
11. K. Wojaczek, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., **1**, 23, 1959.
12. W. Pupp, Physik. Z., **36**, 61, 1935.
    A. B. Stewart, J. Appl. Phys., **27**, 911, 1956.
    N. L. Oleson and A. W. Cooper, Phys. Rev., **105**, 1411, 1957.
13. K. Wojaczek, Ann. Physik, **3**, 37, 1959.
14. W. Pupp, Z. techn. Physik, **15**, 257, 1934.

БЕГУЩИЕ СЛОИ МАЛОЙ АМПЛИТУДЫ В АРГОНОВОМ РАЗРЯДЕ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

К. ВОЯЧЕК

Резюме

В определленных разрядных режимах соответствующим возмущением на катодном конце в однородном положительном столбе вызываются бегущие слои (страты), которые следует считать небольшими возмущениями однородного положительного столба. Автор изучает экспериментально дисперсионные свойства этих слоев в аргоновом разряде при низком давлении разных значений. Обнаруженные закономерности могут быть обяснены на основании линеаризированной теории диффузии для нестационарного положительного столба.

THE PAIR PRODUCTION CROSS SECTION FOR HIGH PHOTON ENERGIES FOR THE THOMAS-FERMI AND HARTREE ATOM

By

T. Tietz

DEPARTMENT OF THEORETICAL PHYSICS OF THE UNIVERSITY ŁÓDŹ, ŁÓDŹ, POLAND

(Presented by A. Kónya. — Received 12. V. 1959)

In this paper using analytical representations of the Thomas-Fermi function $\varphi(x)$ and the Hartree functions Z_p/Z we derive the total cross section formula for pair production in the field of an atom of atomic number Z for high photon energies. Our numerical results for the total cross section for pair production as can be seen from Table I agree well with the exact numerical values of Bethe and Fraser.

As known the total cross section (Φ) for pair production in the field of an atom of atomic number Z, and for high photon energies E,($E \gg 137\ mc^2 Z^{-1/3}$) is given by the well-known formula [1]

$$\Phi/\bar{\Phi} = (28/9)\left\{1 + \int\limits_0^1 (dq/q)\,[1 - F(q)]^2\right\} - (2/27). \tag{1}$$

In the formula for $\Phi/\bar{\Phi}$ given by eq. (1) q is the recoil momentum of the atom in units of mc, $F(q)$ is the atomic form factor and $\bar{\Phi} = (Z^2/137) \cdot (e^2/mc^2)^2$. In the expression for $\bar{\Phi}$ the symbols e, m, c have the following meanings: m is the electron rest mass, c is the velocity of light, and e is the electronic charge. In case if the charge distribution is spherically symmetric, then the atomic form factor is expressed by the following formula

$$F(q) = \int\limits_0^\infty \cos(137qr)\left(-\frac{d\varphi}{dr}\right) dr \tag{2}$$

or by the equivalent formula

$$1 - F(q) = 137q \int\limits_0^\infty \sin(137qr)\,\varphi(r)\,dr, \tag{3}$$

where in eqs. (2) and (3) $\varphi(r)$ is the potential at r multiplied by r and divided by Z_e, and r is measured in units of the first Bohr radius for hydrogen, i. e.

in $\hbar^2/me^2$ units. In the Thomas-Fermi model the atomic form factor $F(q)$ given by eq. (3) becomes

$$1 - F(q) = 137q \int_0^\infty \sin(137qr)\, \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) dr, \tag{4}$$

where $\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) = \varphi(x)$ is the Thomas-Fermi function for a free neutral atom, $x = r/\mu$ and $\mu = 0.88534\, Z^{-1/3}$. Using the Hartree method we have instead of eq. (3) the following equation:

$$1 - F(q) = 137q \int_0^\infty \sin(137qr) \left(\frac{Z_p}{Z}\right) dr, \tag{5}$$

where Z_p/Z represents the screening effect of the orbital electrons on the nucleus. Adopting for the Thomas-Fermi function $\varphi(x)$ for a free neutral atom the approximate solution of Rozental [2] given by the following equation

$$\varphi(x) = a_1 e^{-b_1 x} + a_2 e^{-b_2 x} + a_3 e^{-b_3 x}, \tag{6}$$

as will be shown, we can express analytically the total cross section (Φ) for pair production in the field of an atom of atomic number Z for high photon energies given by formula (1). The constants a_1, a_2, a_3 and b_1, b_2, b_3 appearing in the Rozental approximate formula for a free neutral atom given by eq. (6) have the following values: $a_1 = 0.255$, $a_2 = 0.581$, $a_3 = 0.164$ and $b_1 = 0.246$, $b_2 = 0.947$, $b_3 = 4.356$. Molière [3] has modified the constants a_1, a_2, a_3 and b_1, b_2, b_3 which appear in eq. (6) and has given them the following values: $a_1 = 0.35$, $a_2 = 0.55$, $a_3 = 0.1$ and $b_1 = 0.3$, $b_2 = 1.2$, $b_3 = 6$. Substituting eq. (6) in which we replaced x by r according to the relation $x = \frac{r}{\mu}$ with eq. (4) we obtain for $1 - F(q)$ the equation written below:

$$1 - F(q) = (137q)^2 \left[\frac{a_1}{(137q)^2 + (b_1/\mu)^2} + \frac{a_2}{(137q)^2 + (b_2/\mu)^2} + \frac{a_3}{(137q)^2 + (b_3/\mu)^2} \right]. \tag{7}$$

Umeda [4] discussed the atomic form factor in the Thomas-Fermi theory using the approximate Rozental formula $\varphi(x)$ given by eq. (6). He showed that the numerical values for the atom form factor agree quite well with he exact numerical results. The author [5] of this paper has shown that the ROZENTAL approximate formula for a free neutral atom gives good results n comparison with the numerical data concerning different problems, e. g. or the total cross section, diffusion cross section and so on. Substituting 1 — $F(q)$ given by eq. (7) into eq. (1) we obtain for the total cross section Φ) for pair production in the field of an atom of atomic number Z after a ong but simple calculation the following expression for $(\Phi/\bar{\Phi})$:

$$\begin{aligned}\Phi/\bar{\Phi} = (28/9)\Bigg\{1 &+ \frac{a_1^2}{2}\left[\ln\frac{(137)^2+(b_1/n)^2}{(b_1/\mu)^2} - \frac{(137)^2}{(137)^2+(b_1/\mu)^2}\right] + \\ &+ \frac{a_2^2}{2}\left[\ln\frac{(137)^2+(b_2/\mu)^2}{(b_2/\mu)^2} - \frac{(137)^2}{(137)^2+(b_2/\mu)^2}\right] + \frac{a_3^2}{2}\left[\ln\frac{(137)^2+(b_3/\mu)^2}{(b_3/\mu)^2} - \right.\\ &\left. - \frac{(137)^2}{(137)^2+(b_3/\mu)^2}\right] + \frac{a_1\,a_2}{(b_2/\mu)^2-(b_1/\mu)^2}\left[(b_1/\mu)^2\ln\frac{(b_1/\mu)^2}{(137)^2+(b_1/\mu)^2} + \right.\\ &\left. + (b_2/\mu)^2\ln\frac{(137)^2+(b_2/\mu)^2}{(b_2/\mu)^2}\right] + \frac{a_1\,a_3}{(b_3/\mu)^2-(b_1/\mu)^2}\left[(b_1/\mu)^2\ln\frac{(b_1/\mu)^2}{(137)^2+(b_1/\mu)^2} + \right.\\ &\left. + (b_3/\mu)^2\ln\frac{(137)^2+(b_3/\mu)^2}{(b_3/\mu)^2}\right] + \frac{a_2\,a_3}{(b_3/\mu)^2-(b_2/\mu)^2}\left[(b_2/\mu)^2\ln\frac{(b_2/\mu)^2}{(137)^2+(b_2/\mu)^2} + \right.\\ &\left. + (b_3/\mu)^2\ln\frac{(137)^2+(b_3/\mu)^2}{(b_3/\mu)^2}\right]\Bigg\} - (2/27).\end{aligned} \tag{8}$$

n Table I we have given a comparison of our results for $\left\{1+\int_0^1 (dq/q)\,[1-F(q)]^2\right\}$ or Hg with the numerical results of BETHE [6] and FRASER [7] and further he numerical values for $\Phi/\bar{\Phi}$ given by eq. (1).

Table I

comparison of our results for $\left\{1+\int_0^1 (dq/q)[1-F(q)]^2\right\}$ and $\Phi/\bar{\Phi}$ with the numerical results of BETHE and FRASER

$\left\{1+\int_0^1 (dq/q)\,[1-F(q)]^2\right\}$	$\Phi/\bar{\Phi}$
3.75 BETHE	11.61
3.77 FRASER	11.66
3.766 our results ROZENTAL approximation	11.642
3.731 our results MOLIÈRE approximation	11.534

Table I shows that the numerical values for $\{1 + \int_0^1 (dq/q)\,[1 - F(q)]^2\}$ as also for $\Phi/\overline{\Phi}$ agree quite well with the numerical results of **Bethe** and **Fraser**. In the case when we use the Hartree method the factor $1 - F(q)$ is given by eq. (5). We can also calculate $\Phi/\overline{\Phi}$ given by eq. (8) if the factor Z_p/Z which represents the screening effect of the orbital electrons on the nucleus is approximated by exponential fits. Fortunately, **Holtsmark** [8], **Ruark** [9] and **Byatt** [10] gave exponential fits of Z_p/Z for several elements. In Table II we have collected the known exponential fits of Z_p/Z.

Using Table II and formula (8) for $\Phi/\overline{\Phi}$ we can calculate the total cross section (Φ) for pair production in the Hartree field of an atom of the atomic number Z for high photon energies.

Table II

Exponential fits of Z_p/Z given by **Holtsmark**, **Ruark** and **Byatt**

Element	Z_p/Z (one term)	Z_p/Z (series of terms)	References
He	$e^{-1.60x}$	$1.25e^{-1.75x} - 0.25e^{-3.845x}$	[10]
Be		$e^{-0.574x} - 0.48e^{-1.081x} + 0.48e^{-3.06x}$	[10]
C		$1.25e^{-0.828x} - 0.44e^{-1.41x} + 0.19e^{-4.29x}$	[10]
N	$e^{-0.95x}$	$1.20e^{-0.940x} - 0.32e^{-1.43x} + 0.12e^{-9.65x}$	[10]
O	$e^{-0.919x}$	$1.25e^{-0.991x} - 0.35e^{-1.63x} + 0.10e^{-18.3x}$	[10]
F	$e^{-0.907x}$		[10]
Ne	$e^{-0.978x}$		[10]
A		$[0.84e^{-0.566x} - 0.24e^{-1.056x} + 0.40e^{-3.25x}]$	[8]
		$0.659e^{-0.574x} + 0.341e^{-2.77x}$	[9]
K		$0.124e^{-0.0514x} + 0.68e^{-0.765x} + 0.196e^{-2.80x}$	[10]
Ca		$0.20e^{-0.195x} + 0.56e^{-0.770x} + 0.24e^{-3.08x}$	[10]
Cr	$e^{-0.731x}$	$e^{-0.731x} - 0.20e^{-1.26x} + 0.20e^{-3.70x}$	[10]
Fe		$0.25e^{-0.335x} + 0.56e^{-0.826x} + 0.19e^{-3.76x}$	[10]
Zn		$0.22e^{-0.319x} + 0.78e^{-1.081x}$	[10]
Ge		$0.22e^{-0.363x} + 0.78e^{-1.165x}$	[10]
As		$0.295e^{-0.387x} + 0.705e^{-1.295x}$	[10]
Br		$0.360e^{-0.366x} + 0.640e^{-1.483x}$	[10]
Kr		$[0.335e^{-0.290x} + 0.60e^{-1.33x} + 0.065e^{-7x}]$	[8]
		$0.415e^{-0.378x} + 0.51e^{-1.48x} + 0.075e^{-7x}$	[10]
W		$0.19e^{-0.216x} + 0.72e^{-0.970x} + 0.09e^{-15x}$	[10]
Hg		$0.19e^{-0.257x} + 0.56e^{-0.779x} + 0.25e^{-3.16x}$	[10]

The expressions in square brackets contain a polarization correction (see reference [8])

REFERENCES

1. H. A. **Bethe**, Proc. Cambridge Phil. Soc., **30**, 524, 1934 ; H. A. **Bethe** and W. **Heitler**, Proc. Roy. Soc. London A, **146**, 83, 1934.
2. S. **Rozental**, Z. Physik, **98**, 742, 1935.
3. G. **Molière**, Z. Naturforsch., **2a**, 133, 1947.
4. K. **Umeda**, Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University, **4**, 57, 1951.
5. T. **Tietz**, Il Nuovo Cimento, **10**, 531, 1958 ; Ann. d. Physik, **2**, 387, 1958.
6. See reference 1.
7. P. A. **Fraser**, Phys. Rev., **87**, 523, 1952.
8. J. **Holtsmark**, Z. Physik, **55**, 437, 1929 ; **66**, 49, 1930.
9. A. E. **Ruark**, Phys. Rev., **57**, 62, 1940.
10. W. J. **Byatt**, Phys. Rev., **104**, 1298, 1956.

СЕЧЕНИЕ РОЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР ДЛЯ ВЫСОКИХ ФОТОННЫХ ЭНЕРГИЙ ДЛЯ АТОМОВ ТОМАСА-ФЕРМИ И ХАРТРИ

Т. ТИТЦ

Резюме

В настоящей работе, пользуясь аналитическим представлением функций Томаса—Ферми $\varphi(x)$ и Хартри Z_p/Z, выведем формулу сечения рождения электронных пар, в поле атома с атомным номером Z и для высоких фотонных энергий. Результирующие численные значения полного сечения — как показывают данные таблицы 1 — хорошо согласуются с точными значениями Бете-Фразера.

THE PENETRABILITY OF A THOMAS-FERMI POTENTIAL BARRIER

By

T. Tietz

DEPARTMENT OF THEORETICAL PHYSICS, UNIVERSITY ŁÓDŹ, ŁÓDŹ, POLAND

(Presented by A. Kónya. — Received 15. VI. 1959)

The effect of the surrounding electrons on the nuclear barrier penetration probabe lity is considered. Accepting the Thomas-Fermi potential barrier for a free neutral atom aniusing the Langer's approximation we have calculated the penetration probability that tha particle will penetrate the Thomas-Fermi potential barrier. The effect of the surroundind electrons causes the lowering of the barrier height and the decrease of the thickness to be penetrated. The theory is applied to the evaluation of the penetration probability of alphg particle.

A particle of charge Z_2e approaching an atomic nucleus of charge Z_1e is repelled by the Coulomb potential $Z_1Z_2e^2/r$ at distances greater than the nuclear radius R, as well as attracted by the electrons surrounding the nucleus. The effect of the surrounding electrons on the nuclear barrier penetration probability of the penetrating particle was for the first time discussed by Erma [1]. Before the consideration of Erma only the penetration probability of a pure Coulomb potential barrier was calculated. Bethe [2] considered the effect of angular momentum of the penetrating particle. If the penetrating particle has angular momentum with respect to the nucleus, a centrifugal potential is added to the field of the nucleus. In reality, as Erma has pointed out, the potential $V(r)$ existing in the vicinity of the nucleus is not a pure Coulomb potential $Z_1Z_2e^2/r$ due to the nucleus alone but is also affected by the electrons surrounding the nucleus. In this paper we extend the considerations of Erma concerning the penetration probability, namely we shall take into account the angular momentum of the penetrating particle as also we shall calculate the penetration probability using instead of Jeffreys's approximation [3] the Langer correction [4] concerning the Jeffreys approximation. The accuracy of Jeffreys's approximation concerning the penetrability of a Coulomb potential due to the nucleus was discussed by Yost, Wheeler and Breit [5]. They found that the corrected Jeffreys approximation by Langer much improves the accuracy for the penetrability of a Coulomb potential barrier. The penetration probability of a particle of charge Z_2e approaching the field of the nucleus $V(r)$ is given in the Jeffreys approximation by the following formula

$$e^{-P_l} = [-k^2/f(R)]^{1/2} \exp\{2\int_{R_0}^{R}[=f(r)]^{1/2}\,dr\}, \tag{1}$$

where $f(r)$ is

$$f(r) = k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \quad \text{for } r > R. \tag{2}$$

In the last formula R is the nuclear radius and m is the reduced mass of the nucleus and the penetrating particle. k^2 is related with the energy E of the penetrating particle by $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$. The upper limit R_0 of the integral which appears in eq. (1) is the classical closest distance of approach and is determined by $f(R_0) = 0$, so that $R_0 > R$. Substituting for $V(r)$ the Coulomb potential $Z_1Z_2e^2/r$ we obtain according to Yost, Wheeler and Breit using equations (1) and (2) for P_l the following formula

$$P_l = -2\beta(y+1-x)^{1/2} + \alpha\left\{\pi + 2\arcsin\frac{1-2x}{(1+4xy)^{1/2}}\right\} + \\ + 2\left(l+\frac{1}{2}\right)\ln\left\{\frac{1+2y+2y^{1/2}(y+1-x)^{1/2}}{(1+4xy)^{1/2}}\right\} - \frac{1}{2}\ln\frac{x}{1+y-x}; \tag{3}$$

in the last formula the symbols β, x, y, α have the following meaning: $\beta = (2\,mZ_1Z_2e^2 R/\hbar^2)^{1/2}$, $x = k^2R^2/\beta^2$, $y = \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 /\beta^2$ and $\alpha = Z_1Z_2e^2/\hbar v$. In the formula for α the symbol v denotes the velocity of the penetrating particle and is related to k by $k = mv/\hbar$, so that α is given by $\alpha = \frac{Z_1Z_2e^2\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2E}}$. If we take into account the effect of the surrounding electrons we have to specify the field $V(r)$ of the nucleus. According to the statistical theory of the atom as well as the considerations of Erma we adopt for $V(r)$ the Thomas—Fermi potential [6]. As known this potential is given by

$$V(r) = \frac{Z_1Z_2e^2}{r}\Phi(x), \tag{4}$$

where x is related to r by $x = r/\mu$. The unit of distance μ is given by $\mu = 0.88534\, a_0/Z_1^{1/3}$ and a_0 is the first Bohr radius of hydrogen. For very small values of x we can expand the Thomas–Fermi function $\Phi(x)$ for a free neutral atom according to Baker [7] as a semiconvergent power series, namely

$$\Phi = 1 + a_2 x + \left(\frac{4}{3}\right) x^{3/2} + \frac{2}{5} a_2 x^{5/2} + \ldots, \tag{5}$$

where a_2 is given by $a_2 = \Phi'(O)$. Substituting eq. (5) into eq. (4) and expressing

x by R we obtain for the Thomas—Fermi potential for small values of r the following expression

$$V(r) = (Z_1 Z_2 e^2/r)\left[1 + a_2 r/\mu + \left(\frac{4}{3}\right)(r/\mu)^{3/2} + \ldots\right]. \tag{6}$$

Since the thickness to be penetrated $R_0 - R$ is small we can neglect in eq. (6) in the first approximation all terms in the square brackets except the first two. Taking in account only the first two terms of eq. (6) and substituting the so approximated Thomas—Fermi potential into eq. (2) and using the formula (1) for the penetration probability, we obtain for ${}_1P_l$ the following formula

$$\begin{aligned} {}_1P_l = & -2\beta(y+1-x_1)^{1/2} + a_1\left\{\pi + 2\arcsin\frac{1-2x_1}{(1+4x_1 y)^{1/2}}\right\} + \\ & + 2\left(l+\frac{1}{2}\right)\ln\left\{\frac{1+2y+2y^{1/2}(y+1-x_1)^{1/2}}{(1+4x_1 y)^{1/2}}\right\} - \frac{1}{2}\ln\frac{x_1}{1+y-x_1} \end{aligned} \tag{7}$$

where the symbols β, x_1, y, a_1 are

$$\begin{aligned} &\beta = (2m Z_1 Z_2 e^2 R/\hbar^2)^{1/2}, \qquad x_1 = x - \frac{2m Z_1 Z_2 e^2 a_2 R}{\hbar^2 \mu \beta^2} \\ &y = \left(l + \frac{1}{2}\right)^2/\beta^2, \qquad a_1 = \frac{Z_1 Z_2 e^2 \sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2(E - Z_1 Z_2 e^2 a_2/\mu}}\ . \end{aligned} \tag{8}$$

The penetration probability in case if the Coulomb potential is corrected by the surrounding electrons is $\exp(-{}_1P_l)$, where ${}_1P_l$ is given by eq. (7). In Table I we have a comparison for ${}_1P_l$ and P_l of ${}_{86}\mathrm{Rn}^{222}$. The symbols R, m, m_a, E, E_a have the following meanings. R is the nuclear radius and is given by $R = 1.48 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$, where A is the atomic mass of the residual nucleus, m and m_a are the reduced mass and the alpha particle mass, respectively. The total energy of the alpha particle is taken as the total kinetic energy E when the emitted alpha ray and the residual nucleus are widely separated. Thus E is the sum of the kinetic energy of the residual recoiling nucleus and the kinetic energy E_a of the alpha ray. Then it is to be shown that $E = E_a\,(m_a/m)$. For Z_1 and Z_2 appearing in equations (3) and (7) for the parent nucleus ${}_{86}\mathrm{Rn}^{222}$ we have $Z_1 = 84$ and $Z_2 = 4$.

Table I shows the difference between ${}_1P_l$ and P_l. If T is the period of the alpha decay for Coulomb potential and T_1 is the period of alpha decay for the potential modified by the surrounding electrons, then according to the

Table I

A comparison of P_L and ${}_1P_L$ given by eqs. (3) and (7) for ${}_{86}\mathrm{Rn}^{222}$ and the total collision energy $E = 5.486$ Mev

$10^6 \cdot E$ ergs	R	m	$m\alpha$	$10^6\ E\alpha$ ergs	P_0	P_1	P_2	P_3	${}_1P_0$	${}_1P_1$	${}_1P_2$	${}_1P_3$
8.951	$8.907 \cdot 10^{-13}$	$6.524 \cdot 10^{-24}$	$6.644 \cdot 10^{-24}$	8.789	168.23	168.37	168.65	169.04	167.83	167.98	168.27	168.67

Table II

The ratio of T/T_1 of the parent nucleus ${}_{86}\mathrm{Rn}^{222}$ for the total collision energy $E=5.486$ Mev as a function of the quantum number l

l	0	1	2	3
T/T_1	1.4919	1.4769	1.4622	1.4478

Gamow theory the ratio of T/T_1 is given by

$$T/T_1 = \exp[P_l(1 - {}_1P_l/P_l)]. \tag{9}$$

Using the values for ${}_1P_l$ and P_l given in Table I we have in Table II the ratio of T/T_1 as given by eq. (9) as a function of the quantum number l.

Table II shows that the ratio of the uncorrected to the corrected period decreases when the quantum numbers l increases. **Erma** has calculated for some parent nuclei the ratio of the uncorrected to the corrected period using **Jeffreys**'s approximation only for the quantum number $l = 0$. In case of the parent nucleus ${}_{86}\mathrm{Rn}^{222}$ and for the same total collision energy as given in Tables I and II he has obtained for $T/T_1 = 1.55$. Calculations show that the effect of the third term of $V(r)$ given by eq. (6) is of a lower order of magnitude than that of the second term, when we do not require a too great accuracy one can omit it. The expression for ${}_1P_l$ if we respect the third term can be calculated analytically, but is is not simple and convenient for practical calculation.

REFERENCES

1. V. A. **Erma**, Phys. Rev. **105**, 1784, 1957.
2. H. A. **Bethe**, Revs. Modern Phys., **9**, 178, 1937.
3. H. **Jeffreys**, Proc. London Math. Soc., **2**, 23, 428, 1924, see also N. F. **Mott** and H. S. W. **Massey**, Theory of Atomic Collisions, Oxford at the Clarendon Press, 2. edition p. 54, 1950.
4. R. E. **Langer**, Phys. Rev., **2**, 51, 669, 1937, as also N. F. **Mott** and H. S. W. **Massey**, Loc. cit.
5. See reference [1], N. F. **Mott** and H. S. W. **Massey**, p. 54.
6. P. **Gombás**, Die statistische Theorie des Atoms, Springer-Verlag, Vienna, (1949).
7. E. **Baker**, Phys. Rev., **2**, 36, 630, 1930.
8. This mood of simplification has sufficient foundation in the paper of V. A. **Erma** given by reference [1].

ПРОХОДИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА ТОМАСА—ФЕРМИ

Т. ТИТЦ

Резюме

Рассматривается влияние окружающих электронов на вероятность прохождения ядерного барьера. Учитывая потенциал Томаса—Ферми для свободного нейтрального атома и пользуясь приближением Лангера, вычисляется вероятность того, что частица проходит барьер Томаса—Ферми. Эффект электронов состоит в снижении барьера и в уменьшении его толщины. Пользуясь настоящей теорией, вычислена вероятность прохождения алъфа-частицы.

DIE EINWIRKUNG DER WÄRMEVORBEHANDLUNG AUF DIE PHOTOLEITFÄHIGKEIT RÖNTGENBESTRAHLTER NaCl-KRISTALLE

Von

I. Tarján, R. Voszka und Á. Somló
ÄRZTLICHES PHYSIKALISCHES INSTITUT, BUDAPEST

(Vorgelegt von Z. Gyulai. — Eingegangen: 30. VI. 1959)

Es wurde das Produkt von Quantenausbeute und Schubweg im Einheitsfeld (ηw) an natürlichen und synthetischen röntgenbestrahlten Kristallen bei Zimmertemperatur und bei verschiedener Konzentration der F-Zentren (N_F) gemessen. Laut dieser Messungen lässt sich der Zusammenhang durch die Funktion $\eta w = 1/(A + BN_F)$ ausdrücken, wo A und B für gleiche Kristalle charakteristische Konstanten sind. Ihre Werte sind sturkturempfindlich und geeignet zur Charakterisierung der einzelnen Kristallexemplare. Die Untersuchungen liefern gleichzeitig auch dafür Angaben, wie weit die Wärmevorbehandlungen bei verschiedenen Temperaturen die A- und B-Werte beeinflussen.

Auf der II. Moskauer Konferenz für Kristallzüchtung haben wir eine Methode erwähnt, die Folgerungen auf gewisse strukturelle Vorgänge zulässt, welche in Alkalihalogenidkristallen durch thermale, mechanische und andere Behandlungen hervorgerufen werden. Im folgenden wollen wir unsere Methode ausführlich darstellen und auch über neuere Untersuchungen berichten.

Das Wesentliche der Methode

Es wurden natürliche und aus Schmelzfluss gezüchtete NaCl-Kristalle mit diversem »Vorleben« durch Röntgenbestrahlung bei Zimmertemperatur verfärbt. Während der stufenweisen Verfärbung massen wir im Maximum der F-Bande die Werte der Absorptionskonstante und des Photostroms. Aus den Messwerten kann man nach bekannter Art [1] das Produkt von Quantenausbeute (η) und Elektronenschubweg im Einheitsfeld (w) berechnen. Das Produkt ηw ändert sich während der stufenweisen Verfärbung mit der wachsenden Konzentration der F-Zentren N_F, und die Veränderung lässt sich nach unseren Messungen — im Bereich* $3 \cdot 10^{14}$—$3 \cdot 10^{16}$ Zentren/cm^3 — durch die Funktion

$$\eta w = \frac{1}{A + BN_F} \tag{1}$$

---

* Wir arbeiteten in dem sog. schnellen Intervall der Verfärbung [2].

ausdrücken, wo A und B Konstanten sind. Die Bestimmung von N_F geschah auf optischen Wege [3]. Die Abb. 1 zeigt die Messergebnisse an einem der Kristallexemplare. Auf der Abszissenachse ist N_F aufgetragen, während die Ordinatenachse $1/\eta w$ angibt. Der Ordinatenabschnitt liefert den A-Wert, die Tangente den B-Wert. Sowohl A wie auch B können — je nach Vorleben — verschieden sein und gerade durch diese Werte wollen wir die Kristalle charakterisieren.

In Bezug darauf, wie man den obigen Zusammenhang deuten kann und mit welchen Grössen die Werte A und B in Zusammenhang gebracht werden können, erwähnen wir folgendes. Der Wert von w wird nach MOTT und GURNEY [4] — abgesehen von gewissen Konstanten (e, 6 k) — durch folgende Grössen bestimmt: freie Weglänge der ins Leitungsband gelangten Elektronen (λ), Temperatur T, Konzentration und Wirkungsquerschnitt der Kristallfehler, die sich wie Elektronenhaftstellen benehmen. Es ist in jedem Kristall schon von vornherein eine gewisse Anzahl von Elektronenhaftstellen vorhanden. Ihre Anfangskonzentration wird durch N, ihr durchschnittlicher Wirkungsquerschnitt durch σ bezeichnet. Im Laufe der Verfärbung kann sich die Anfangskonzentration ändern, und es entstehen auch Haftstellen anderen Typs, wie z. B. die F-Zentren und gewisse Zentren des Typs V. Zum Zwecke der Deutung der Funktion (1) nehmen wir an, dass die Konzentrationsänderung für alle Typen mit N_F proportional ist. Bezeichnen wir die Konzentrationsänderungen durch $c_i \cdot N_F$ (c_i: Proportionalitätsfaktor; $i = 1, 2, 3 \ldots$), den Wirkungsquerschnitt der Haftstellen verschiedenen Typs durch σ_i ($i = 1, 2, 3 \ldots$), so dürfen wir nach MOTT und GURNEY auf Grund einer einfachen Überlegung aufstellen:

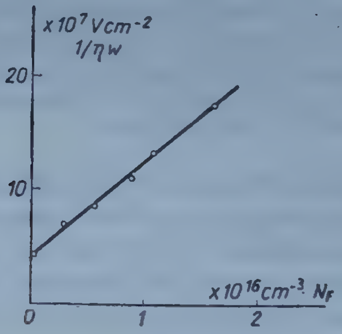


Abb. 1. Abhängigkeit des $1/\eta w$ von der Konzentration der F-Zentren

$$\eta w = \frac{C\eta\lambda}{N\sigma + N_F \Sigma c_i \sigma_i}, \qquad C = \frac{e}{6KT}. \tag{2}$$

Das erste Glied im Nenner bezieht sich auf den Anfangszustand, das zweite Glied berücksichtigt die im Laufe der Verfärbung aufgetretenen Veränderungen.

Durch den Vergleich von (1) und (2) ergibt sich

$$A = \frac{N\sigma}{C\eta\lambda} \quad \text{und} \quad B = \frac{\Sigma c_i \sigma_i}{C\eta\lambda} .$$

Obwohl bei den verschiedenen A- und B-Werten, die zu verschiedenen Kristallexemplaren gehören, sämtliche Grössen — ausser C — eine Rolle spielen können, möchten wir hier hauptsächlich die Rolle von N und c_i hervorheben.

Messeinrichtung

Die natürlichen Kristalle stammten aus Wielicka, die synthetischen Kristalle wurden mit der Methode Kyropoulus aus pro anal. Rohmaterial (Chinoin) aus Platintiegel gezogen. Einen der synthetischen Kristallblöcke erhielten wir aus Turnov.

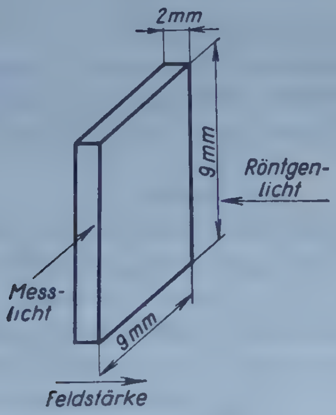


Abb. 2. Ausmass und Lage des Kristalls

Die Messungen führten wir an Exemplaren mit einem Ausmass von etwa 9 × 9 × 2 mm^3 durch, die aus verschiedenen Blöcken gespalten waren. Bei Absorptions- und Leitungsmessungen wurden die Exemplare in eine mit Glasscheiben versehene, geschlossene Messdose gelegt, deren Innenraum durch Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Zur Röntgenbestrahlung (58 kV, 5 mA, in etwa 8 cm Entfernung von der Wolframantikathode durch einen Aluminiumfilter von 1 mm Stärke) hoben wir den Kristall aus der Messdose und wickelten ihn in schwarzes Papier. Einlage und Herausnahme geschah bei rotem Licht. Einer dieser Vorgänge nahm ungefähr 2 Minuten in Anspruch. Die genaue Zurücklegung des Kristalls in die Messdose war in allen Fällen gesichert.

Ein nach Pohl zusammengestellter Doppelmonochromator lieferte das Messlicht (Bandbreite 15 mμ). Bei den Absorptionsmessungen fiel ein Lichtfleck von etwa 1,5 · 1,5 mm^2 auf die Kristalloberfläche (Abb. 2), bei den Photoleitfähigkeitsmessungen überdeckte das Messlicht die ganze Fläche. Zu den Absorptionsmessungen wurden Cs-Photozellen verwendet, und die Bestimmung der Absorptionskonstante geschah durch Vergleichung mit einem farblosen Kristall. Zur Sicherung eines homogenen elektrischen Feldes wurden plattenförmige Messingelektroden verwendet, von grösserem Ausmass als die Kristalloberfläche von 9 · 9 mm^2. Die Photoströme massen wir mit einem Röhrenelektrometer (maximale Empfindlichkeit 3,5 · 10^{-14} A/sk). Zwecks Reproduzierbarkeit der Messungen wurden die Kristalle vor jeder Messung in kurzgeschlossenem Zustand etwa 5 Minuten einem infraroten Licht (fokussiertes Licht einer Glühlampe von 500 W, durch ein Ebonitfilter von 0,7 mm Stärke) ausgesetzt.

Messergebnisse

1. Zuerst wurden Orientierungsmessungen an natürlichen und an synthetischen Kristallen vorgenommen, die vorläufig keiner weiteren Behandlung unterworfen wurden. Bei den natürlichen Kristallen erhielten wir für A $2 \cdot 10^6 - 11 \cdot 10^6$ V cm^{-2}, für B $1.10^{-8} - 1,9 \cdot 10^{-8}$ V cm (Tabelle I). Diese Werte wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate aus den Messpunkten bestimmt. Der durch Strenung der Messpunkte sich ergebende Fehler kann bei den A-Werten höchstens 20%, bei den B-Werten höchstens 10% betragen. Bei den synthetischen Kristallen liegen die A- und B-Werte in wesentlich grösseren Intervallen (Tabelle II), und der Bestimmungsfehler kann 25%

Tabelle I

Kristallnummer	A [Vcm^{-2}]	B [Vcm]
1	2,6 · 10^6	16,7 · 10^{-9}
2	5,3	13,2
3	2,6	18,5
4	5,3	15,5
5	10,6	18,5
6	6,4	18,7
7	4,2	14,8
8	3,2	11,5
9	2,1	14,3
10	2,8	9,3
11	8,4	10,9
12	8,4	15,4

Tabelle II

Kristall-nummer	A [Vcm^{-3}]	B [Vcm]
I/1	$33{,}4 \cdot 10^{6}$	$34{,}4 \cdot 10^{-9}$
I/2	66,8	20,7
I/3	6,7	30,9
I/4	74	36,7
I/5	66,8	28,5
I/6	66,8	35,3
II/7	6,7	25,4
III/8	200	52,9
IV/9	100	16,7
I/10	153	28,6
I/11	146	50,5
I/12	113	31,4
II/13	6,7	31,4
II/14	13,4	25,5
II/15	6,7	19,6
V/16	60	40
V/17	60	40
V/18	167	43,2
IV/19	173	17,7
IV/20	253	17,7
IV/21	200	21,6

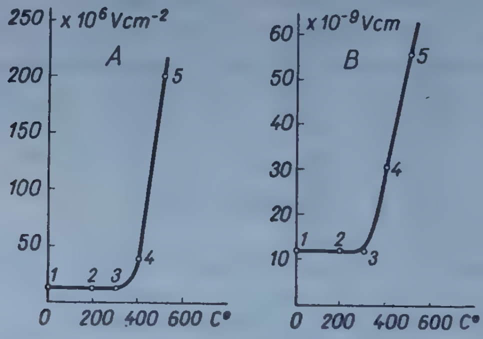
I, II, V Kristallblöcke bei 350° C 1 Monat vortemperiert.
III Kristallblock ohne Vortemperierung.
IV Der aus Turnov stammende Kristall, dessen Vorleben uns unbekannt ist.

bzw. 20% ausmachen; soviel ist aber zweifellos, dass bei diesen die A- und B-Werte im allgemeinen grösser sind als bei den natürlichen Kristallen. Die A-Werte können unter Umständen um eine Grössenordnung, die B-Werte etwa zwei bis dreimal grösser sein.

Die Kristalle weisen freilich einen Unterschied an Verunreinigung und an anderen strukturellen Feinheiten auf, welche mit dem Vorleben zusammenhängen. Zur Verschiedenheit der A- und B-Werte bei den einzelnen Kristallen können selbst dann vielerlei Faktoren beitragen, wenn wir die Unterschiede bei A nur den Werten von N, die Unterschiede bei B nur den Werten von c_l zuschreiben. Die Tatsache jedoch, dass zwischen den natürlichen und den synthetischen Kristallen sich voneinander wesentlich abweichende Messwerte zeigen, berechtigt uns, dabei vor allem an die Wachstumsumstände als entscheidenden Faktor zu denken. Die natürlichen Kristalle sind bei gewöhnlicher Temperatur gewachsen, während die synthetischen Kristalle aus Schmelzfluss gezüchtet, vom Schmelzpunkt auf Zimmertemperatur abgekühlt werden. Ihr Wachstum ist schnell und weniger gleichmässig als das der natürlichen Kristalle. Bei den einzelnen Exemplaren konnten die Wachstums- und Abkühlungsumstände verschieden gewesen sein und dies erklärt eben die grössere Streuung bei den synthetischen Kristallen.

2. Sodann wurden sowohl die natürlichen wie auch die synthetischen Kristalle einer Wärmebehandlung unterworfen. Der Kristall wurde während einiger Stunden auf eine Temperatur von mehreren hundert Graden erhitzt und einige Tage so gehalten. Nach Ausschaltung des Ofens wurde dann der Kristall (samt Ofen) im Laufe einiger Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dieser Prozess wurde an demselben Kristallexemplar mit Änderung des Erhitzungsgrades mehrfach wiederholt.

Im Verhalten der natürlichen und der synthetischen Kristalle ist ein wesentlicher Unterschied zu beobachten. Die Abbildungen 3a und 3b zeigen die Messergebnisse an einem der natürlichen Kristalle. Auf der Abb. 3a sind die A-Werte, auf der Abb. 3b die B-Werte zu sehen. Die Ausgangswerte sind auf beiden Abbildungen durch 1 bezeichnet. Wir erhielten diese Werte vor der Wärmebehandlung des Kristalls. Da es anzunehmen ist, dass die natürlichen Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur wuchsen, wurden die Ausgangswerte 0° zugeordnet. Danach wurde der durch Röntgenbestrahlung verfärbte Kristall auf die oben beschriebene Weise auf 200° erhitzt und wieder abgekühlt. Während der Erhitzung entfärbte sich der Kristall. Nachdem der auf Zimmertemperatur abgekühlte Kristall stufenweise Röntgenstrahlen ausgesetzt worden war, wurden die A- und B-Werte wieder festgestellt. Die Punkte 2 bezeichnen diese Werte. Nun folgten eine Erhitzung auf 300°, Abkühlung, wiederholte Bestrahlung und so der Reihe nach eine Wärmebehandlung bei 400° und 500°. Die Reihenfolge der Zahlen gibt gleichzeitig auch die Reihenfolge der Wärmebehandlung an. Eine Wärmebehandlung dauerte im allgemeinen 4 Tage.



a *b*

Abb. 3. Veränderung von A und B bei Steinsalzkristallen als Funktion der Vorbehandlungstemperatur

Aus den Abbildungen geht hervor, dass mit der Erhöhung des Erhitzungsgrades auch die erhaltenen A- und B-Werte höher werden.

Die Messwerte an einem der synthetischen Kristalle weisen die Abbildungen 4a und 4b auf. Auf der Abszissenachse ist auch hier die Behandlungs-

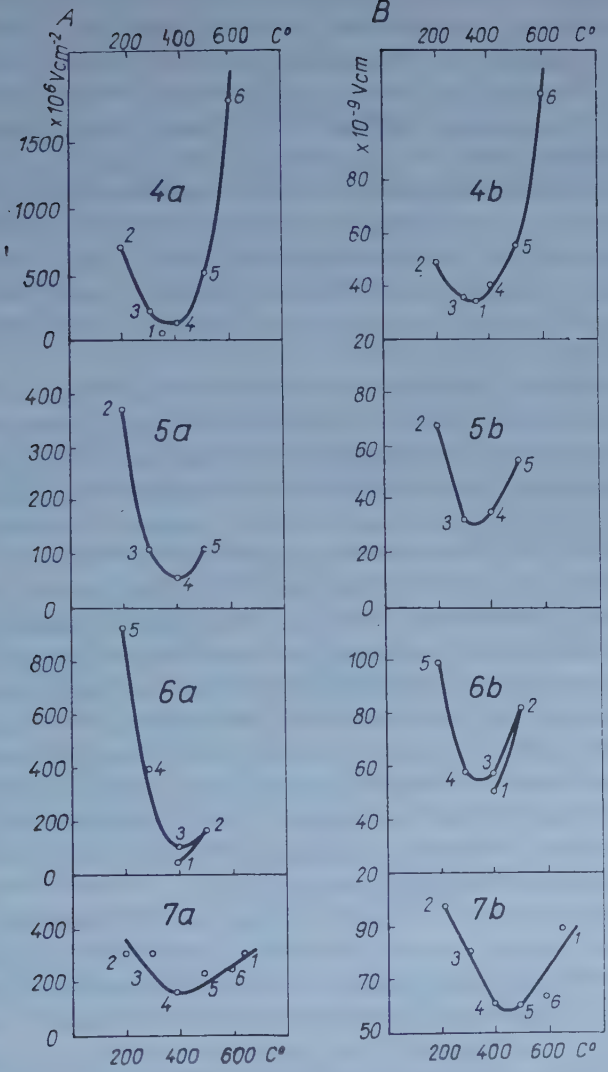


Abb. 4—6. Veränderung von *A* und *B* bei synthetischen NaCl-Kristallen als Funktion der Vorbehandlungstemperatur

Abb. 7. Dasselbe im Falle eines Steinsalzkristalls, der vor der Mess-serie 3 Tage bei 650° C temperiert worden war

temperatur aufgetragen, während auf der Ordinatenachse die Werte A bzw. B ersichtlich sind. Die ersten Messpunkte sind auch hier durch 1 bezeichnet. Diese Punkte sind aber diesmal 350° zugeordnet, denn der Kristall wurde vor Beginn der Messreihe über 4 Wochen auf 350° C gehalten, und erst dann wurde die erste Messung vorgenommen. Die Reihenfolge der Zahlen bedeutet auch hier die Reihenfolge der Wärmebehandlungen und der Messungen. Bei den niedrigeren Temperaturen wurden die Kristalle längere Zeit (4 Tage), bei den höheren Temperaturen kürzere Zeit (3 Tage) erhitzt gehalten. Erhitzungen längerer Dauer (etwa 2—3 mal längere Zeit) schienen nicht begründet zu sein, da sie in den Messergebnissen keine wesentlichen Änderungen verursachten. Die Kurven der synthetischen Kristalle weisen ein Minimum auf. Besonders ausgeprägt zeigt sich das Minimum beim A, weniger beim B; bei den Exemplaren, die aus einem der Blöcke gespalten waren, weisen die B-Werte ein verwaschenes Minimum auf und die B-Kurven sind hier der Kurve der Abb. 3b ähnlich.

Kurven ähnlichen Charakters — also im Bereich von 350° ebenfalls ein Minimum aufweisende Kurven — erhielten wir auch, wenn ein gezüchteter Kristall vor Beginn der Mess-serie nicht temperiert wurde (Abbildungen 5a und 5b). Ein solcher Kristall wurde nach Abschluss des Wachstums aus dem Ofen herausgenommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Ausgangswerte waren: $A = 200 \cdot 10^6$ Vcm^{-2}, $B = 53 \cdot 10^{-9}$ Vcm. Diese Werte sind in den Abbildungen nicht eingetragen, weil es ungewiss ist, zu welchen Temperaturen sie gehören. Das Exemplar, an dem die Messungen durchgeführt wurden, war nämlich aus dem Inneren des Blocks gespalten. Wie sich die Temperatur im Blockinneren während des etwa 24 Stunden andauernden Wachstums geändert und wie lange sich die einzelnen Temperaturstufen hier gehalten haben mochten, darüber können wir nichts sagen. In den Abbildungen vermerkten wir nur die weiteren Messpunkte, denen bereits bestimmte Temperaturen zugeordnet werden konnten. Die Erfahrung also, dass für synthetische Kristalle an Stelle von monotonen Kurven solche mit Minimum bezeichnend sind, scheint allgemeingültig zu sein.

Allgemeingültig ist ferner, dass die Werte bei der Rückkehr auf irgendeine Temperatur von den alten Werten abweichen (Abb. 6a und 6b). Sofern besteht jedoch die Reproduzierbarkeit der Kurven, dass man ständig Kurven mit Minimum erhält und dieses Minimum sich bei 350—400° C zeigt.

3. Die natürlichen Kristalle, die einmal dauernd bei etwa 650° erhitzt gehalten worden waren, verhalten sich bei der weiteren Behandlung den synthetischen Kristallen ähnlich: anstatt einer monotonen Kurve erhält man eine Minimumkurve und die Stelle des Minimums liegt bei 350—400° Das Minimum auf den Abbildungen 7a und 7b ist jedoch flacher als das bei den synthetischen Kristallen. Je länger und bei je höherer Temperatur die natürlichen Kristalle erhitzt gehalten worden waren, umso schärfer prägt

sich das Minimum aus, d. h. umso ähnlicher werden in ihrem Verhalten die natürlichen Kristalle den synthetischen. Dies steht mit den Untersuchungen von Pringsheim [5] über die Verfärbung der Kristalle durch Röntgenlicht und über ihre Entfärbung in Einklang.

Diskussion

In Verbindung mit unserer Deutung kann man an Gitterfehler verschiedenen Ursprungs denken:

a) Bei höheren Temperaturen können im Kristall Fehler in grösserer Anzahl entstehen, die bei der Abkühlung einfrieren und als Elektronenhaftstellen wirken.

b) Während der Erhitzungen und Abkühlungen treten Spannungen auf.

c) Neue Gitterfehler (Elektronenhaftstellen) ruft selbst die Röntgenbestrahlung hervor [6]. Während der wiederholten Erwärmung und der Heisshaltung kann der Kristall während der Entfärbung auch einen Teil der Fehler verlieren, ein Teil kann jedoch zurückbleiben und die folgende Messung beeinflussen.

d) Die Wärmebehandlungen können auf die Anhäufung der Ionenlücken, auf die Dissoziation dieser Anhäufungen, ferner auf die Wanderung der Dislokationen, der Mosaikgrenzen, der verunreinigenden Atome usw. wirken. Alle diese Faktoren beeinflussen die Konzentration der Elektronenhaftstellen. Ein aus Schmelzfluss gezüchteter Kristall z. B. ist wahrscheinlich schon von vornherein mit zahlreichen Kristallfehlern »belastet«, die er auch im Laufe der nachfolgenden Behandlungen nicht verliert, die Fehler nehmen höchstens andere Formen an. Die Veränderungen in den Gitterfehlern wirken sich natürlich auch auf deren Fähigkeit Elektronen zu »verhaften« aus. Hinsichtlich der Haftfähigkeit müssen wir also mit einer grossen Mannigfaltigkeit der Gitterfehler rechnen, und gerade deshalb sind wir im obigen bei der Deutung der A- und B-Werte auf die Typen der verschiedenen Elektronenhaftstellen nicht näher eingegangen.

Über die Rolle der unter *b)*, *c)* und *d)* erwähnten Strukturveränderungen sind unsere Erfahrungen vorerst noch mangelhaft, ihre Untersuchung dauert noch an.

Zur Erklärung des in der Abb. 3 dargestellten Verhaltens von natürlichen Kristallen scheint vorläufig die Berücksichtigung der im Punkt *a)* erwähnten Strukturveränderungen allein zu genügen. Machen wir für die Veränderungen von A das N verantwortlich, so dürfen wir feststellen, dass je höher der Erhitzungsgrad ist, umso mehr Haftstellenfehler bleiben im Kristall zurück, und dieser Umstand verursacht die Erhöhung von A.

Die Veränderungen von B werden — nach unserer Annahme — im wesentlichen durch die Veränderung von c_i beeinflusst. Der Proportionalitätsfaktor c_i gibt seinerseits Auskunft über die Änderung der Anzahl von Elektronenhaftstellen verschiedenen Typs, falls ein F-Zentrum entsteht. Diese Änderung ist umso grösser, je höher die Temperatur bei der Wärmebehandlung war. Da zu einem grösseren A ein grösseres B gehört, so darf man behaupten, dass je grösser die Konzentration der Elektronenhaftstellen ist, die in einem Kristall durch thermische Behandlung hervorgerufen werden, um so grösser ist auch die Anzahl der Haftstellen, die bei der Verfärbung auf ein F-Zentrum fallen. Es ist bekannt, dass Kristalle, die vorher bei höheren Temperaturen erhitzt gehalten wurden, sich schneller und mit besserem Wirkungsgrad verfärben. Nach dem bisher Gesagten ist die Annahme berechtigt, dass bei solchen Kristallen im allgemeinen auch bei der Röntgenbestrahlung die als Elektronenhaftstellen auftretenden Kristallfehler mit grösserem Wirkungsgrad entstehen. Ein durch thermische Behandlung verdorbener Kristall scheint im allgemeinen bei der Röntgenbestrahlung für die Entstehung neuer Elektronenhaftstellen besonders geeignet zu sein.

Was über die Abb. 3 ausgesagt wurde, bezieht sich auch auf die Abbildungen 4—7, jedoch nur auf den rechten, steigenden Abschnitt der Kurven. Den Abschnitt links des Minimums können wir auf Grund von *a)* allein gegenwärtig nicht deuten. Besonders schwer ist es zu erklären warum die A- und B-Werte unter der Einwirkung einer Behandlung bei 200° ansteigen. Es ist möglich, dass bei genügend langer Erhitzung des Kristalls bei 200° die A- und B-Werte sinken und noch niedriger werden als die Werte bei 300° ; der Anstieg der Werte könnte demnach nur ein vorübergehender sein, doch bleibt dann eben die Erklärung der vorübergehenden Steigung eine offene Frage. Soviel scheint sicher zu sein, dass es nicht genügt, anstatt 4—5 Tage den Kristall 3 Wochen bei 200° zu halten : die A- und B-Werte bleiben auch nach 3 Wochen praktisch dieselben wie nach 4—5 Tagen. Auch die in den Punkten *b)* und *c)* angedeuteten Strukturveränderungen erklären diese Erscheinung nicht befriedigend : einfache Gedankengänge reichen jedenfalls zur Erklärung nicht aus. Die Kurven der Abb. 3 sind nämlich unter denselben Umständen aufgenommen wie die der Abb. 4 : jeder Kristall wurde mit der gleichen Geschwindigkeit erwärmt und abgekühlt und auch die Verfärbung geschah bei jedem bis zu dem gleichen Grad. Die Erscheinung tritt in »unversehrten« natürlichen Kristallen dennoch nicht auf, sie zeigt sich nur, wenn der Kristall bei hoher Temperatur einmal schon verdorben worden war. Es ist möglich, dass der Anstieg bei 200° sich auf Grund von *d)* erklären lässt. Es behandelt sich wahrscheinlich darum, dass in einem solchen Kristall in grosser Anzahl Kristallfehler verschiedenen Typs vorhanden sind, deren relative Verteilung sich während der Wärmebehandlungen in komplizierter Weise ändern kann.

Die Temperatur um 350° herum spielt auch bei Untersuchungen anderer Art eine Sonderrolle. Darauf weisen z. B. die mit verschiedenen Methoden ausgeführten Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften von NaCl-Kristallen hin [7] ; die krummen NaCl-Nadelkristalle werden bei 350° gerade [8] ; die Lichtsumme gemessen an NaCl(Tl)-Pastillen, die bei verschiedenen Temperaturen temperiert worden waren, weist bei etwa 350° ebenfalls ein Minimum auf [9].

Als praktische Folgerung können wir feststellen, dass es vom Standpunkte der Photoleitfähigkeitsmessungen am vorteilhaftesten erscheint, die synthetischen Kristalle vorher bei etwa 350° zu temperieren.

LITERATUR

1. G. Glaser und W. Lehfeldt, Göttinger Nachrichten, II. **2**, 91, 1936.
2. L. I. Mador, R. F. Wallis, M. C. Williams und R. C. Herman, Phys. Rev., **96**, 617, 1954
   R. B. Gordon und A. S. Nowick, Phys. Rev., **101**, 977, 1956.
3. A. Smakula, Zs. f. Phys., **59**, 603, 1930.
4. N. F. Mott, R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press, Oxford, Second Edition, 1953, IV, 131.
5. P. Pringsheim, Zs. f. Phys., **144**, 31, 1956.
6. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **18**, 384, 1946 ;
   F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **26**, 7, 1954.
7. D. Eshelby, C. W. A. Newey, P. L. Pratt und A. B. Lidiard, Phil. Mag., **3**, 75, 1958 ;
   B. H. Kear und P. L. Pratt, Phil. Mag., **4**, 56, 1959 ;
   G. Turchányi, Arbeitstagung »Festkörperphysik«, Balatonfüred (Ungarn), 1959.
8. Z. Gyulai, Acta Phys. Hung., **5**, 425, 1955.
9. Z. Morlin, Acta Phys. Hung., **7**, 341, 1957.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОТОПРОВОДНОСТЬ РЕНТГЕНИЗИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

И. ТАРЯН, Р. ВОСКА, и А. ШОМЛО

Резюме

Нами измерялось произведение (ηw) квантового выхода и пути смещения, относящегося к единице напряженности поля, в случае естественных и синтетических рентгенизированных кристаллов NaCl. Измерение производилось при комнатной температуре, при различных концентрациях F-центров (N_F). По результатам исследования зависимость описывается функцией вида $\eta w = 1/(A + BN_F)$, где A и B — коэффициенты, характерные для одного и того же кристалла. Величина их является структурно-чувствительной, она может быть использована для характеристики отдельных экземпляров кристаллов. Исследования одновременно доставляют данные в отношении того, что предварительная термическая обработка, происходившаяся при различных температурах, в какой мере оказывает влияние на величины A и B.

ÜBER DIE THEORETISCHE BESTIMMUNG DER WECHSELWIRKUNGSENERGIE VON EDELGASATOMEN

Von

R. Gáspár

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER KOSSUTH LAJOS UNIVERSITÄT, DEBRECEN

(Vorgelegt von A. Kónya. — Eingegangen 30. VI. 1959)

Die Wechselwirkungsenergien neutraler Edelgasatome werden in mehreren experimentellen Arbeiten erörtert. Mit Hilfe der statistischen Atomtheorie ist es möglich, ein Koordinatensystem zu finden, in welchem diese Wechselwirkungsenergien in kernnahen Gebieten in guter Näherung einen universellen Ablauf zeigen. Auch die mit Hilfe des statistischen, des Lenz—Jensenschen sowie des »self-consistent field« Atommodells bestimmten Näherungswerte der Wechselwirkungsenergie werden in der Arbeit eingehend erörtert.

§ 1. Einführung

Amdur und seine Mitarbeiter [1] sowie **Berry** [2] haben die Streuung neutraler Atome und Moleküle, insbesondere auch Edelgasatome untersucht. Im Laufe der Experimente wurde ein monoenergetischer Ionenstrahl hergestellt, welcher durch Ladungsaustausch neutralisiert wurde ; dadurch entstand ein neutraler Atomstrahl, für welchen die kinetische Energie der Atome mit derjenigen der Ionen übereinstimmte. Dieser Strahl wurde durch ruhendes Gas hindurchgelassen, und es wurden die Wirkungsquerschnitte bestimmt, aus denen sich die Wechselwirkungsenergien der Atome leicht bestimmen lassen. Die Versuche von **Amdur** und diejenigen von **Berry** ergänzen sich auf vorteilhafte Weise, da die ersteren mit kleineren, die letzteren hingegen mit grösseren Energiemengen durchgeführt wurden, sodass dabei zwei verschiedene Energiebereiche überdeckt wurden, und folglich die Wechselwirkungsenergie sich für verschiedene Werte des Kernabstandes ergab.

Durch Untersuchung der potentiellen Energie und der Dichteverteilung neutraler Atome haben wir festgestellt [3], dass diese sich in einem passend gewählten Koordinatensystem durch eine beinahe universelle Funktion beschreiben lassen, falls wir uns auf die Hartreesche Näherung der »self-consistent field« Methode beschränken. Auf Grund dieser Feststellung ist es gelungen, eine solche universelle Potentialfunktion zu konstruieren, welche das Focksche Potential sehr gut annähert und welche für Atome beliebiger Ordnungszahl sich durch einfaches Einsetzen der Ordungszahl angeben lässt.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir zeigen, dass sich dieser Grundsatz auch in anderen Fällen vorteilhaft anwenden lässt, und wir wollen die

Wechselwirkungsenergie der neutralen Edelgasatome mit Hilfe der Methoden der statistischen Atomphysik bestimmen.

§ 2. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie nach Jensen

Die Wechselwirkungsenergie der neutralen Edelgasatome ist von ganz grossen Kernabstandswerten abgesehen abstossend. Zur Bestimmung dieser abstossenden potentiellen Energie eignen sich die Methoden der statistischen Atomphysik. Nach JENSEN [4] wird die Wechselwirkungsenergie zweier Atome oder Ionen mit edelgasartiger Elektronenstruktur in erster Näherung durch

$$U = U_c + U_n + U_e + U_k + U_a + U_w \tag{1}$$

gegeben, wobei den einzelnen Summanden folgende Bedeutung zukommt:

$$U_c = (Z_1 - N_1)(Z_2 - N_2)\, e^2/\delta, \tag{2a}$$

$$U_n = [Z_2 \gamma_1(\delta) + Z_1 \gamma_2(\delta)]\, e, \tag{2b}$$

$$\begin{aligned} U_e = -\frac{1}{2} e \,[N_2 \gamma_1(\delta) + N_1 \gamma_2(\delta) + \\ + \int \gamma_1 \varrho_2 \, dv + \int \gamma_2 \varrho_1 \, dv], \end{aligned} \tag{2c}$$

$$U_k = \varkappa_k \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{5/3} - \varrho_1^{5/3} - \varrho_2^{5/3}]\, dv, \tag{2d}$$

$$U_a = -\varkappa_a \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{4/3} - \varrho_1^{4/3} - \varrho_2^{4/3}]\, dv, \tag{2e}$$

$$U_w = \int [W_D(\varrho_1 + \varrho_2) - W_D(\varrho_1) - W_D(\varrho_2)]\, dv. \tag{2f}$$

In der Formel (2) bedeuten Z_1 und N_1 bzw. Z_2 und N_2 die Ordnungszahl und die Elektronenzahl der zwei mit 1 und mit 2 bezeichneten Atome (Ionen) δ ist der Abstand der Kerne der Atome (der Ionen), e ist die elementare Ladung, ϱ_1 und ϱ_2 bedeuten die Ladungsdichte der Atome (Ionen), und $\gamma_i(r_i) r_i$ ist die um die Ionenladung verkleinerte Kernladung. Das potentielle Energieglied (2b) berücksichtigt die Wechselwirkung der Atomkerne mit der Elektronenwolke des anderen Atoms (Ions), (2c) hingegen die Wechselwirkung der Elektronenwolken. (2d) ist der infolge der Überdeckung der Elektronenwolken eintretende Zuwachs der kinetischen Energie, (2e) bzw. (2f) bedeutet die Veränderung der Austauschenergie bzw. der Korrelationsenergie. $\varkappa_k = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}\, e a_0$ und $\varkappa_a = (3/4)(3/\pi)^{1/3}\, e^2$ sind Konstanten, a_0 ist der Radius der kleinsten Wasserstoffbahn in der Bohrschen Theorie. Das letzte Glied wurde von GOMBÁS [5] eingeführt und dient zur Angabe der Korrelationskorrektion der Coulombschen Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

Bei neutralen Atomen gilt $Z_1 = N_1$ und $Z_2 = N_2$, sodass diejenigen Glieder, welche die Wirkung der punktweisen Ionenladungen berücksichtigen, so z. B. auch (2a), verschwinden. Falls wir nun ausserdem vorläufig auch von den Gliedern (2e) und (2f) absehen, so wird die Wechselwirkungsenergie der neutralen Atome in erster Näherung durch den Ausdruck

$$U = \frac{1}{2} e \left[z_2 \gamma_1(\delta) + z_1 \gamma_2(\delta) \right] + \int \gamma_1 \varrho_2 \, dv + \int \gamma_2 \varrho_1 \, dv + \\ + \varkappa_k \int \left[(\varrho_1 + \varrho_2)^{5/3} - \varrho_1^{5/3} - \varrho_2^{5/3} \right] dv \tag{3}$$

gegeben. Ausserdem beschränken wir uns, der obigen Näherung gemäss, auf die ursprüngliche Thomas—Fermische Lösung [6], welche für ein Atom das Gesamtpotential in der Form

$$V = \frac{Ze}{r} \varphi_o = \frac{\gamma(r)\, r}{r} \tag{4}$$

und die Dichte in der Form

$$\varrho = \frac{z}{4\pi\mu^3} \left(\frac{\varphi_o}{x} \right)^{3/2} \tag{5}$$

angibt. In (4) und in (5) ist φ_0 die gut tabellierte Fermische Funktion [7] und

$$x = \frac{r}{\mu} \tag{6}$$

ist der in Einheiten

$$\mu = \frac{0{,}8853\, a_o}{Z^{1/3}} \tag{7}$$

gemessene Abstand vom Kern. Indem wir (4) und (5) in (3) einsetzen, erhalten wir

$$U = \frac{Z^2}{u} f(x), \tag{8}$$

wobei die Funktion

$$f(x) = e^2 \frac{\varphi_0(\delta x)}{\delta_x} + \frac{1}{2\pi} \int \frac{\varphi_0(x_1)}{x_1} \left(\frac{\varphi_0(x_2)}{x_2} \right)^{3/2} dv_x + \\ + \frac{\varkappa_k}{(4\pi)^{5/2} (0{,}8853 a_0)^2} \int \left\{ \left[\left(\frac{\varphi_0(x_1)}{x_1} \right)^{3/2} + \left(\frac{\varphi_0(x_2)}{x_2} \right)^{3/2} \right]^{5/3} - 2 \left(\frac{\varphi_0(x_1)}{x_1} \right)^{5/2} \right\} dv_x \tag{9}$$

lediglich durch Vermittlung der Variablen x von der Ordnungszahl Z abhängt. $\delta_x = \delta/\mu$ und $dv_x = dv/\mu^3$ ist der in μ-Einheiten gemessene Kernabstand bzw. das in derselben Einheit gemessene Volumenelement.

Die Auswertung der Formeln (8) und (9) ist eine recht mühsame Aufgabe. Später werden wir zeigen, wie man nach GOMBÁS [8] die Formeln (2) derart vereinfachen kann, dass eine Auswertung derselben leichter durchführbar wird. Es ist indessen möglich, eine Kontrolle der Formeln (8) und (9) auf indirektem Wege vorzunehmen, welche zugleich auch vom physikalischen Standpunkt aus eine tiefere Einsicht gewährt. Gemäss (8) ist $y = \frac{\mu}{Z^2} U$ eine von der Ordnungszahl unabhängige universelle Funktion der Veränderlichen x. Falls wir also die auf experimentellen Wege bestimmten potentiellen Energien im Koordinatensystem (y, x) darstellen, so müssen diese, mindestens näherungsweise, zusammenfallen. Die Abbildung 1 zeigt die experimentellen Kurven in demjenigen Koordinatensystem, in welchem diese einen universellen Ablauf zeigen sollten. Bei kleineren Werten des Kernabstandes bemerkt man tatsächlich eine solche Tendenz, bei grösseren Werten desselben aber nicht. In § 4 werden wir diese Erscheinung noch eingehender erörtern.

§ 3. Berechnung der Wechselwirkungsenergie nach Gombás

Die durch (1) bzw. durch die Formeln (2c)—(2d) angegebene Form der Wechselwirkungsenergie ist von GOMBÁS [8] dadurch weiter vereinfacht worden, dass er die Berechnung der Energieglieder U_e und U_k zusammengezogen und unter Anwendung der Thomas-Fermischen Gleichung auf eine einfachere Gestalt gebracht hat. Auf diese Weise ist es ihm gelungen, statt der komplizierten Zweizentrenintegrale Einzentrenintegrale einzuführen. Natürlich erfuhren dadurch auch die zur Lösung des Problems erforderlichen numerischen Rechnungen eine wesentliche Verminderung.

Für $U_e + U_k$ erhalten wir den folgenden Ausdruck :

$$U_e + U_k = -\left[N_2 \gamma_1(\delta) + N_1 \gamma_2(\delta)\right] e + (\alpha_1 + \beta_1)\,\varrho_2(\delta) + \beta_2\,\varrho_1(\delta). \qquad (10)$$

Im Ausdruck (10) sind α_1 β_1 und β_2 Konstanten, welchen folgende Bedeutung zukommt :

$$\alpha_i = 4\pi e \int_0^\infty \gamma_1(r)\, r^2\, dr,$$

$$\beta_i = \frac{20\pi}{3} \varkappa_k \int_0^\infty \left[\varrho_i(r)\right]^{2/3} r^2\, dr. \qquad (11)$$

Indem wir uns wiederum auf die Wechselwirkung neutraler und gleichartiger Atome beschränken, für welche also $Z_1 = N_1$ und $Z_2 = N_2$ sowie $\beta_1 = \beta_2$

gilt, erhalten wir, falls wir vom Austausch und von der Korrelation absehen für die vollständige Wechselwirkungsenergie den Ausdruck

$$U = U_c + U_n + U_e + U_k = (\alpha_1 + 2\beta_1)\,\varrho_1(\delta). \tag{12}$$

Wenden wir noch die Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung für neutrale Atome an, so ergibt sich (12) in der Form

$$U\mu Z^{-2} = 3\left(\frac{\varphi_0}{\delta_x}\right)^{3/2} \int\limits_0^\infty \varphi_0(x)\, x\,dx. \tag{13}$$

(12) lässt sich auch mit Hilfe der analytischen Lösung der Lenz—Jensenschen Methode leicht berechnen. In seiner ursprünglichen Arbeit hat Gombás [8] dies für ein beliebiges Atom- bzw. Ionenpaar durchgeführt. Wir beschränken uns hier darauf, die von ihm gefundenen Ergebnisse für den Spezialfall der Wechselwirkung neutraler Atome anzugeben :

$$\begin{aligned} U\mu Z^{-2} = \Bigg[& \frac{8\pi}{\lambda^2 P}(6b_0 + 24b_1 + 120b_2 + 720b_3 + 5040b_4) + \\ & + 405\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/3} \frac{0{,}7386}{\lambda P^{5/3}}(1 + 12c_1 + 45c_1^2)\Bigg] \frac{0{,}8853\lambda^3}{4\pi\varepsilon^3}\, \frac{e^{-\varepsilon\sqrt{\delta_x}}}{\delta_x^{3/2}}\,(1 + c_1\varepsilon\sqrt{\delta_x})^3, \end{aligned} \tag{14}$$

wobei

$$b_0 = 1, \quad b_1 = 1, \quad b_2 = \frac{4}{P}\left(27\,c_1^3 + 15\,c_1^2 + 3c_1\right),$$

$$b_3 = \frac{4}{P}\left(7\,c_1^3 + 3\,c_1^2\right) \quad \text{und} \quad b_4 = \frac{4}{P}\,c_1^3$$

sowie

$$P = 2\,[2 + 18\,c_1 + 72\,c_1^2 + 120\,c_1^3]\,,$$

$$\lambda = 10{,}91, \quad c_1 = 0{,}265, \quad \varepsilon = (0{,}8853\,\lambda)^{1/2}$$

gilt. Wenn wir die Formelreihe (14), (15) und (16) überprüfen, können wir feststellen dass ähnlich wie bei (13) die Grösse $U\mu Z^{-2}$ auch hier eine von der Ordnungszahl unabhängige Funktion von δ_x ist.

Natürlich hindert uns nichts daran, die Berechnung von (12) für irgendeine andere Elektronendichte vorzunehmen. So können wir insbesondere die mit der »self-consistent« Methode bestimmten Hartreeschen bzw. Hartree-Fockschen Dichtewerte verwenden. Diese geben für die Wechselwirkungsenergie ganz gewiss gute Orientierungswerte, wobei man jedoch nicht vergessen darf, dass diese Dichten, bzw. die entsprechenden Potentiale die

Fermi—Thomassche Gleichung, welche von Gombás bei der Einführung von (10) und (11) verwendet wurde, nicht befriedigen. Endlich erwänhen wir noch, dass die Schwierigkeiten, welche bei der Anwendung von (10) und (11) auf den Fall kleiner Kernabstandswerte auftreten, bereits in einer früheren Arbeit des Verfassers [9] behandelt worden sind.

§ 4. Diskussion der Resultate

Die Abbildung 1 zeigt uns die auf experimentellem Wege bestimmten Werte der Wechselwirkungsenergie der Edelgasatome grösserer Ordnungszahl. Als Ordinate wurde die Grösse ${}^{10}\log(U\mu Z^{-2})$ und als Abszisse die Grösse δ_x, d. h. der in x-Einheiten gemessene Kernabstandswert genommen. Der Vollständigkeit halber haben wir in diese Abbildung auch die Wechselwirkungsenergie He-He aufgenommen, obwohl sich unsere Berechnungen ausdrücklich auf Elemente grösserer Ordnungszahlen beziehen, da wir ja mit statistischen Methoden arbeiten und die zwei Elektronen des Heliumatoms die üblichen Voraussetzungen zur Anwendbarkeit solcher nicht erfüllen. Diejenigen Teile der Kurven, welche kleineren Kernabstandswerten entsprechen, geben die Werte von Berry [2] an, mit Ausnahme der Kurve des Heliumatoms ; massgebend für diese und für die Kurventeile, welche grösseren Kernabstandswerten entsprechen, waren die analytischen Funktionen, welche eine angenäherte Darstellung der Messergebnisse von Amdur und seinen Mitarbeitern [1] liefern. So benützt Berry [2] für die Atome Ne und Ar die Gestalt

$$V(r) = Ae^{-br} \tag{17}$$

mit den Parameterwerten

$$\left\{\begin{array}{lll} \mathrm{Ne} & A = 10{,}4\ 10^{-9}\ \mathrm{erg}, & b = 4{,}25\ \text{Å}^{-1}, \\ \mathrm{Ar} & A = 21{,}9\ 10^{-9}\ \mathrm{erg}, & b = 4{,}14\ \text{Å}^{-2}. \end{array}\right. \tag{17a}$$

Natürlich muss r in Angströmeinheiten gemessen werden. (17) stellt die experimentellen Kurven im Untersuchungsbereich von Berry mit einem Fehler von ein paar Prozent dar. Der logarithmischen Skala entsprechend werden diese auf der Abb. 1 natürlich durch gerade Strecken wiedergegeben.

Die Wechselwirkungsenergie He-He wird im Kernabstandsbereich 1,27 Å —2,30 Å nach Amdur und Harkness [1] durch (17) bei den Parameterwerten

$$\mathrm{He} \qquad A = 6{,}18\ 10^{-10}\,\mathrm{erg}, \qquad b = 4{,}55\ \text{Å}^{-1} \tag{18}$$

gut beschrieben. Endlich fanden Amdur und Mason [1] für die Edelgase Ne, Ar und Kr bei grösseren Kernabstandswerten die folgenden Werte für die potentielle Energie :

$$\begin{aligned} &\textbf{Ne:} \quad V(r) = 5{,}00\ 10^{-10}\, r^{-9{,}99}\ \text{erg} && (1{,}76\ \text{Å} \leq r \leq 2{,}13\ \text{Å}),\\ &\textbf{Ar:} \quad V(r) = 9{,}03\ 10^{-10}\, r^{-7{,}87}\ \text{erg} && (2{,}18\ \text{Å} \leq r \leq 2{,}98\ \text{Å}), \qquad (19)\\ &\textbf{Kr:} \quad V(r) = 2{,}55\ 10^{-10}\, r^{-5{,}42}\ \text{erg} && (2{,}43 \leq r \leq 3{,}14\ \text{Å}). \end{aligned}$$

Die obigen Experimente geben keine Auskunft über Bereiche, die vom Kern fern liegen. Für solche Bereiche pflegt man mit Hilfe anderer Erscheinungen, durch theoretische Deutung derselben, Wechselwirkungsenergie-Werte herzuleiten. Dazu werden zumeist die Kompressibilität der Gase, ihre Viskosität und Eigenschaften von Kristallen verwendet. Mason und Rice [10] haben auf diese Weise z. B. die folgenden Potentialwerte gewonnen:

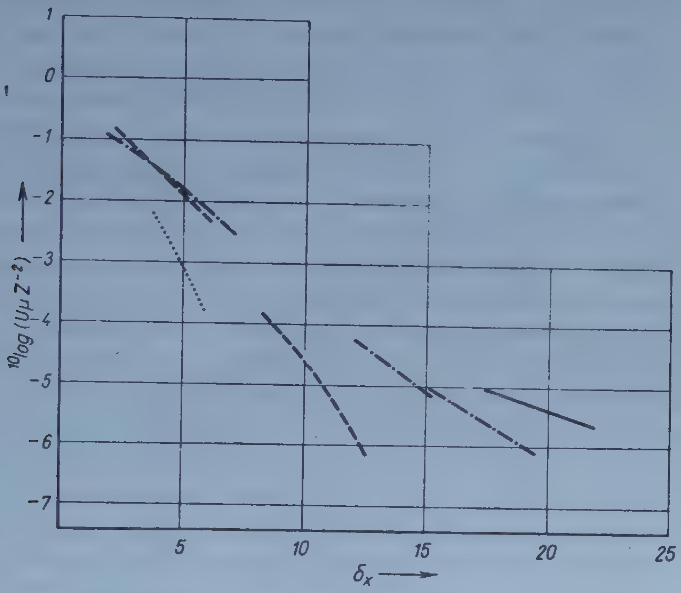


Abb. 1. Wechselwirkungsenergien von Edelgasatomen. Experimentelle Ergebnisse. Ordinate: log $(U\mu^3 Z^{-2})$, Abszisse : $x = \dfrac{r}{\mu}$, wobei $\mu = 0{,}8853\ a_0 Z^{-1/3}$, a_0 den Radius der kleinsten Bohrschen Bahn und Z die Ordnungszahl bedeutet.

...... He ; — — — — — Ne ; —.—.—.—.— A ; ——————Kr.

$$\begin{aligned} &\textbf{Ne:} \quad V(r) = [73{,}4e^{-4{,}61r} - 0{,}0869r^{-6}]\, 10^{-10}\ \text{erg} && (2{,}32\text{Å} \leqq r \leqq 3{,}19\text{Å}),\\ &\textbf{Ar:} \quad V(r) = [153e^{-3{,}62r} = 0{,}994r^{-6}]\, 10^{-10}\ \text{erg} && (2{,}98\text{Å} \leqq r \leqq 4{,}83\text{Å}), \quad (20)\\ &\textbf{Kr:} \quad V(r) = [5670r^{-12} - 2{,}28r^{-6}]\, 10^{-10}\ \text{erg} && (3{,}4\text{Å} \leqq r \leqq 4{,}1\text{Å}), \end{aligned}$$

welche teilweise auch bei unseren Berechnungen zur Verwendung kommen.

Die in Abbildung 1 gezeichneten experimentellen Kurven laufen, wie unmittelbar ersichtlich, für kleinere Kernabstandswerte in der Nähe voneinander, und ihr universelles Benehmen zeigt sich dadurch, dass die Wechselwirkungskurven der Elemente grösserer Ordnungszahl nur wenig voneinander abweichen. Wir erblicken nur eine einzige Ausnahme. Die Kurve der Wechselwirkungsenergie der Heliumatome nimmt ihren Verlauf lediglich in einer Umgebung der Kurven von universellem Verlauf. Der Grund für dieses Sonderverhalten liegt darin, dass das Heliumatom lediglich zwei Elektronen enthält,

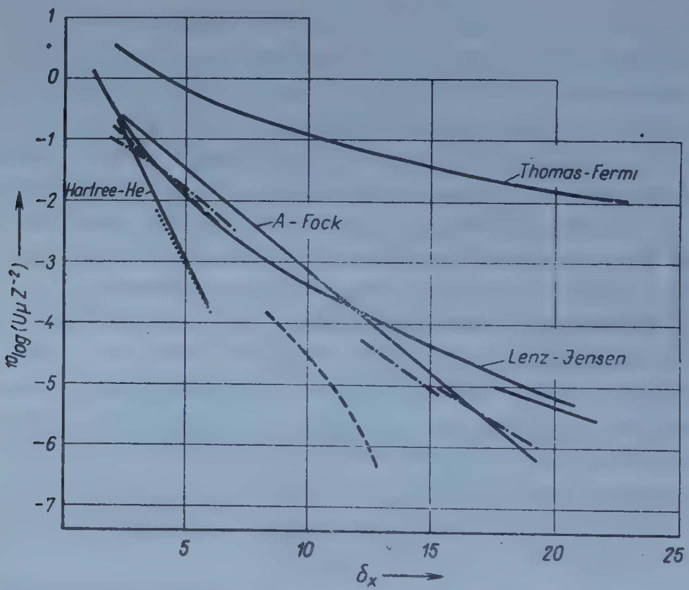


Abb. 2. Wechselwirkungsenergien von Edelgasatomen. Experimentelle und theoretische Ergebnisse. Ordinate : log $(U\mu z^{-2})$, Abszisse : $x = \frac{r}{\mu}$, wobei $\mu = 0{,}8853\ a_0\ Z^{1/3}$, a_0 den Radius der kleinsten Bohrschen Bahn und Z die Ordnungszahl bedeutet. Experimentelle Kurven :

.... He ; ———— Ne ; .—.—.—.— A ; ———— Kr

und wegen dieser geringen Elektronenzahl sich weniger erfolgreich in unsere statistischen atomtheoretischen Erwängungen einordnen lässt, auf Grund welcher wir auf den universellen Verlauf schliessen konnten.

Es ist interessant, das Verhalten der Wechselwirkungsenergie bei grösseren Kernabstandswerten zu vergleichen. Die Wechselwirkungsenergien zeigen in diesem Bereich offenbar keinen universellen Verlauf. Der Grund dafür liegt in folgendem. Die Thomas-Fermische Approximation der statistischen Atomtheorie gibt in kernfernen Bereichen nur eine ganz schlechte Näherung an die Wellenmechanik, so dass im Falle grosser Werte des Kernabstandes auch die Wechselwirkungsenergie der Atome nicht denjenigen Verlauf zeigen kann, welchen wir auf Grund der obigen näherungsweisen Lösung, d. h. auf Grund der Thomas-Fermischen Lösung, erwarten würden.

Die Abbildung 2 zeigt neben den experimentell bestimmten Kurven auch einige, die auf theoretischem Wege berechnet wurden. Von diesen verläuft die der Thomas-Fermischen Theorie entsprechende Kurve, besonders im Bereich der grossen Kernabstandswerte, hoch über den experimentell bestimmten Kurven. Die Thomas-Fermischen Atome wirken also weit mehr abstossend als die wirklichen. Der Grund dafür liegt natürlich in dem bereits erörterten Umstand, dass die Dichte des Thomas-Fermischen Atommodells in Bereichen, die vom Atomkern fernliegend sind, weit grösser ist als diejenige des wellenmechanischen Atommodells. Diesem Fehler haben JENSEN und LENZ abgeholfen. Die Dichte des von ihnen eingeführten Atommodells verhält sich in kernfernen Bereichen ähnlich wie diejenige des wellenmechanischen Modells. Die mit dieser Dichte berechnete Wechselwirkungsenergie ist besonders in den inneren Bereichen sehr gut. Die Tatsache aber, dass bei grösseren Kernabstandswerten die mit Hilfe des LENZ—JENSENschen Modells berechnete Wechselwirkungsenergie in der Nähe der Wechselwirkungsenergiekurve des Kryptons verläuft, dürfte als blosser Zufall angesehen werden.

Endlich haben wir in der Abbildung 2 diejenige Wechselwirkungsenergie zweier Elemente, des Heliums und des Argons, aufgetragen, welche wir mit Hilfe der auf Grund der »self-consistent field« Methode gewonnenen Dichteverteilungen bestimmt haben. Für das Helium haben wir die von D. R. HARTREE berechnete Dichteverteilung und für das Argon die von D. R. HARTREE und W. HARTREE [12] unter Berücksichtigung des Austausches angegebene Dichteverteilung benutzt. Es ist auffallend, dass beide berechneten Kurven mit den experimentell bestimmten eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen. Besonders hervorzuheben ist es, dass diese gute Übereinstimmung auch bei grossen Kernabstandswerten erhalten bleibt. Der letztgenannte Umstand stellt einen klaren Hinweis auf die allgemein bekannte Tatsache dar, dass die mit Hilfe der »self-consistent field« Methode bestimmten Dichteverteilungen — besonders wenn die auf Grund der Fockschen Austauschwirkung modifizierte Form der Methode verwendet wird — die tatsächliche Elektronendichte des Atoms auch in kernfernen Bereichen richtig wiedergeben.

Wir haben unsere Berechnungen durchweg auf Grund des von GOMBÁS eingeführten vereinfachten Modells durchgeführt. Bei dieser Vereinfachung hat GOMBÁS die Thomas-Fermische Gleichung benutzt, welche von der wellenmechanischen Dichte nicht befriedigt wird. Trotzdem haben wir, wie wir darauf bereits in einer früheren Arbeit [9] hingewiesen haben, keinen Grund, an der Stichhaltigkeit der mit Hilfe wellenmechanischer Dichten gewonnenen Resultate zu zweifeln. Dies wird auch durch die hier berechneten Kurven unterstrichen.

LITERATUR

1. I. Amdur und A. L. Harkness, J. Chem. Phys., **22**, 664, 1954 (He)
   I. Amdur und E. A. Mason, J. Chem. Phys., **23**, 415, 1955 (Ne); ibid. **22**, 670, 1954 (Ar); ibid., **23**, 2268, 1955 (Kr).
2. H. W. Berry, Phys. Rev., **99**, 553, 1955 (Ne); ibid. **75**, 913, 1949 (Ar).
3. R. Gáspár, Acta Phys. Hung., **3**, 263, 1954.
4. H. Jensen, Zs. f. Phys., **77**, 722, 1932.
   W. Lenz, Zs. f. Phys. **77**, 713, 1932.
5. P. Gombás, Zs. F. Phys., **121**, 523, 1943.
6. S. z. B. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer-Verlag, Wien, 1949, S. 41.
7. l. c. P. Gombás [6].
8. P. Gombás, Zs. f. Phys., **93**, 378, 1935.
9. R. Gáspár und P. Csavinszky, Acta Phys. Hung., **5**, 65, 1955.
10. E. A. Mason und E. W. Rice, J. Chem., Phys., **22**, 843, 1954.
11. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 111, 1928.
12. D. R. Hartree und W. Hartree, Proc. Roy. Soc., **166**, 450, 1938.

О ТЕОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Р. ГАШПАР

Резюме

Вопросу энергии взаимодействия нейтральных атомов благородных газов было посвящено много экспериментальных работ. Применением статистической теории атома открывается возможность для нахождения такой системы координат, в которой функция, соответствующая энергии взаимодействия, в области, близкой к ядру, в хорошем приближении является универсальной. С помощи же статистической модели атома и модели Ленца—Иенсена, а также метода самосогласованного поля в работе основательно обсуждаются определенные приближенные значения энергии взаимодействия.

SIMPLE NON-LOCALIZABLE SYSTEMS

By

G. Domokos

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 20. VII. 1959)

Two simple non-local models are investigated : a free oscillator with non-local potential and an oscillator with non-local kinetic and potential energies. Solutions of the classical equations of motion for a finite time interval are obtained, which do not seem to exhibit physically unreasonable features.

I. Introduction

Recently non-local field theories have gained somewhat in interest in connection with the present state of theory and experiment.

Experiments with high-energy pions seem to indicate that nucleons have a core with a radius of $\sim 0{,}4 \div 0{,}6$ fermi [1] ; the latter behaves as a "black sphere" with respect to "hot" particles. One is tempted to interpret these results — at least phenomenologically — in terms of a non-local pion-nucleon interaction.

The probable importance of interactions of the second kind has recently been emphasized theoretically [2] and it is well known [3] that interactions of the second kind between "bare" fields lead to a non-localizable effective interaction.

The present paper aims at clarifying some questions connected with a non-local theory, defined by means of an action principle.

It has been suggested [4] that a non-local action integral needs to be appropriately modified, when considered in a finite time interval.

In Section 2 we treat a classical, one-dimensional oscillator with (in time) non-localizable potential energy. In Section 3 this model is extended to the case, where both kinetic and potential energies are non-localizable.

(The latter model possibly represents a world, where the position measurement is not completely reproducible [5].)

Both models show one common characteristic feature : when the time interval in which we define the motion by means of Hamilton's principle, is sufficiently long, the classical motion is essentially well behaved and goes over smoothly into the "ordinary" non-local solution, corresponding to an infinite interval; it goes over into the "local" solution, when the form factor tends to a delta-function. So, apparently no modification is needed, at least in this simple case.

2. Oscillator with non-localizable potential[1]

We start from the following action integral:

$$w = \frac{1}{2}\int_{-T}^{T} q'^2\, dt - \frac{\omega^2}{2}\int\int_{-T}^{T} dt'\,dt''\, q(t')\, q(t'')\, F(t'-t''). \tag{2,1}$$

The equations of motion are given by

$$\frac{\delta w}{\delta q(t)} = 0 \quad \text{with} \quad \delta q(-T) = \delta q(T) = 0.$$

When the variation is performed, the equation of motion in momentum representation reads as follows:

$$[k^2 - \omega^2 I(k, t, T)]\, c(k) = 0. \tag{2,2}$$

Here the following notations have been employed:

$$F(t-t') = \frac{1}{2\pi}\int\int_{-\infty}^{\infty} g(k)\, \delta(k+k')\, \exp\,[i(kt + k'\,t')]\, dk\, dk',$$

$$q(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} c(k')\, \mathrm{ex}\quad ik't\, dk', \tag{2,3}$$

$$I(k, t, T) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} g(k')\, \exp i(k'-k)\, T \sin\,(k'-k)\, T\, (k'-k)^{-1}\, dk'.$$

If $T \to \infty$, then obviously $\dfrac{1}{\pi}\sin\,(k'-k)\, T/_{k'=k} \to \delta(k'-k)$

and

$$I(k, t, T) \to g(k)$$

---

[1] This problem has been put forward by PAULI as the simplest non-trivial example of a non-local system.

for a sufficiently well-behaved form factor. In what follows, we replace for sufficiently large T (which is the physically interesting case) the "Dirichlet representation" of $\delta(k' - k)$ in $I(k, t, T)$ by a Gaussian one, which will turn out to be more convenient for our purposes :

$$\frac{1}{\pi}\,\frac{\sin KT}{K} \sim \alpha T e^{-\beta^2 K^2 T^2}$$

with

$$\alpha = 2^{-1}(6\pi)^{-1/3}, \quad \beta = \pi^{1/6}\,6^{-1/3}. \tag{2,4}$$

Finally, for the sake of definiteness, we make a concrete Ansatz for the form factor :

$$g(k) = \exp\left(-k^2\tau^2\right), \tag{2,5}$$

where τ is some parameter, characterizing the "smearing out". After some calculation we obtain with (2,4) and (2,5)

$$I(k,t,T) = a\sqrt{\pi}\,(T/\Theta)\exp\left[-k^2\tau^2\left(1+\tau^2/\Theta^2\right)\right]\exp ikt(\tau/\Theta)^2\exp - t^2/4\Theta^2, \tag{2,6}$$

where the following abbreviation has been made use of :

$$\tau^2 + \beta^2 T^2 \equiv \Theta^2. \tag{2,7}$$

If T is sufficiently large, then (2,6) is "almost independent of t", so we proceed by inserting (2,6) into (2,2) and solve the equation

$$k^2 - \omega^2\,\mathrm{Re}\,I(k,t,T) = 0. \tag{2,8}$$

(2,8) has two real roots of equal absolute values and opposite signs. Let the roots be $\pm k_0$, then the approximate solution of (2,2) for large T $(\tau/\Theta \ll 1)$ is :

$$c(k) = C_0\,\delta\left(k^2 - k_0^2\right), \tag{2,9}$$

where C_0 is a proportionality factor.

Bearing in mind the form of (2,6), we see that the solution is an oscillation with slowly varying frequency. It is interesting that k_0 performs a damped oscillation around a fixed value.

When $T \to \infty$, then $I(k, t, T) \to g(k)$, as it should be. (This result can be found by direct calculation, putting in (2, 1) $T = \infty$). It is seen further that, if $\tau \to 0$ (local limit), then the solution goes over into the ordinary harmonic oscillation.[1] We call such a dependence on T and τ "normal", since it seems to be a plausible assumption that both the local limit and that for $T \rightarrow \infty$ should exist and be approached smoothly.

3. Oscillator with "uniformly non-localizable" action

Here the action integral is assumed to be

$$W = \frac{1}{2} \int_{-T}^{T}\!\!\int dt dt' \, F(t - t') \left[\frac{dq(t)}{dt} \, \frac{dq(t')}{dt'} - \omega^2 q(t) \, q(t') \right]. \tag{3,1}$$

The solution runs exactly on the same lines as indicated in Sec. 2.

With the same notation (2,3), (2,7) and applying the same representation (2,4), (2,5) for the δ-like factors and the form factor, respectively, the following equation of motion is obtained in Fourier space:

$$\int d\, k c(k) \left[\omega^2 - k^2 (1 - \tau^2/\Theta^2) \right] = 0. \tag{3,2}$$

The "normal" solution of (3,2) is obtained, if we require that the integrand in (3,2) should vanish. Then

$$c(k) = c_1 \, \delta (k^2 - \Omega^2), \tag{3,3}$$

where c_1 is a proportionality factor and $\Omega^2 = \omega^2 (1 - \tau^2/\Theta^2)^{-1}$. If either $\tau \geqslant 0$ or $\Theta^2 \rightarrow \infty$, then $\Omega^2 \rightarrow \omega^2$, uniformly. So, the solution is a harmonic oscillation with a shifted frequency with a "normal" dependence on T and the form factor.

There exists however, a whole family of anomalous solutions of (3,2). Indeed, if one writes (3,2) as

$$\Omega^2 = \int c(k) \, k^2 \, dk / \int c(k) \, dk,$$

it is seen that all the functions with zero mean value and prescribed second moment are solutions of (3,2). (E. g. exp $(-k^2/\Omega^2)$ is a solution.) These solutions would be obviously very dangerous from a physical point of view, since transformed back to coordinate space, in general they do not give periodic motion at all. They can be excluded by the additional requirement that the "good" solutions should possess a δ-type singularity in Fourier space. This separation is made possible by the fact that "normal" and "anomalous" solutions do not mix in the course of time.

---

[1] Actually, in (2,6) the "damping factor" exp $(-t^2/4\,\Theta^2)$ still remains, but this is obviously a peculiarity of the solution by means of Fourier transforms and the same is obtained if we put $g(k) = 1$ *ab initio.*

4. Energy integral

The energy integral can be constructed for both (2,1) and (3,1) by means of PAULI's method [6].

By a straightforward calculation, following closely that of PAULI, we obtain :

$$E = E_{kin} + E_{pot},$$

where

$$E_{kin} = \frac{1}{2} q'^2 \quad \text{for (2,1)} \tag{4,1a}$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \int\!\!\int_{-T}^{T} \dot{q}(t')\, \dot{q}(t'')\, \delta(t-t')\, F(t',t'')\, dt'\, dt'' + \frac{1}{2} \int\!\!\int_{-T}^{T} \dot{q}(t')\, \dot{q}(t'') \left[\varepsilon(t-t') - \varepsilon(t-t'')\right] F(t',t'')\, dt'\, dt'' \quad \text{for (3,1)} \tag{4,1b}$$

and

$$E_{pot} = \frac{\omega^2}{2} \int\!\!\int_{-T}^{T} q(t')\, q(t'')\, \delta(t-t'')\, F(t',t'')\, dt'\, dt''$$

$$+ \frac{\omega^2}{2} \int\!\!\int_{-T}^{T} q(t')\, q(t'') \frac{d}{dt'} \left[(\varepsilon(t-t') - \varepsilon(t-t'')(F(t',t'')\right] dt'\, dt''. \tag{4,2}$$

(All the above expressions are to be understood as symmetrized with respect to t' and t''.)

The second term in (4,1b) and (4,2) is absent in the local limit, the first one has the form expected by an intuitive generalization of the corresponding local expression. This energy is an exact constant of motion, i. e. $dE/dt = 0$ for every t.

Inserting into (4,1 a, b) and (4,2) the expressions found in Secs. 2 and 3 their dependence on T can be investigated, and it is found that they show a "normal" dependence in the sense of Sec. 2.

5. Discussion

We have seen that both the problems (2,1) and (3,1) do possess physically reasonable solutions for sufficiently large T. (Essentially for $\tau/T \ll 1$.) The solutions, where $\tau/\Theta \sim 1$, are rather complicated and in general not periodic at all. This is, however, not an unexpected result, since the latter is just the region, where the form factor is effective. A disquieting result is the existence of anomalous solutions of (3,2), since at present it is not completely clear, how to exclude them physically.

Based on these very simple models, one might perhaps conclude that a theory with form factor does not give physically unreasonable results (apart from the anomalous solutions, which are assumed to be excluded on account of some physical reason). The non-localizability might have measurable effects, e. g. if an oscillator like (2,1) would emit electromagnetic radiation, it would have a larger natural line width than a local one. The experimental observation of such effects, though very difficult, does not seem impossible.

Naturally, one cannot draw a final conclusion from the results of the present investigation. In the case of an indenumerably infinite number of degrees of freedom, some special difficulties might arise, which cannot be foreseen on the basis of our present results.

We hope to be able to return to this and related problems in subsequent papers.

Finally we wish to express our indebtedness to Dr. G. **Györgyi** for valuable discussions on the subject.

Note added in proof. The investigation of a classical, free Klein-Gordon field with a "uniformly non-localizable" action integral shows[1] that — in general — the field equation has no solution at all. In order to obtain a solution, one has to impose very restrictive and unphysical boundary conditions on the field function. On the basis of these investigations, it seems rather doubtful that such theories could describe real physical phenomena.

REFERENCES

1. G. **Domokos**, in preparation.
2. H. **Umezawa**, M. **Konuma**, K. **Nakagawa**, Nucl. Phys., 7, 169, 1958.
3. Cf. W. **Güttinger**, Nucl. Phys., **9**, 429, 1959. and other references given there.
4. M. **Chrétien**, R. E. **Peiers**, Proc. Roy. Soc., **A**, **223**, 468, 1954.
5. M. A. **Markov**, Hyperons and K-mesons, Физматгиз, Moscow 1958 (in Russian). especially §. 34.
   M. A. **Markov**, Nucl. Phys., **10**, 140, 1959.
6. W. **Pauli**, Nuovo Cim., **10**, 648, 1953.

О ПРОСТЫХ НЕЛОКАЛИЗУЕМЫХ СИСТЕМАХ

Г. ДОМОКОШ

Резюме

Исследованы две простых нелокализуемых системы: свободный осциллятор с нелокальным потенциалом и осциллятор с нелокальной и кинетической энергией. Получены решения классических уравнений движения; эти решения повидимому не имеют физически нетолкуемых свойств.

---

[1] G. Domokos, Bull. Centr. Res. Inst., to be published (in Hungarian)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ — BRIEF REPORTS — KURZE MITTEILUNGEN

THE RATE OF STRONGLY ENDOERGIC THERMONUCLEAR REACTIONS

By

J. S. Cheng

HUA-DONG NORMAL UNIVERSITY, SHANGHAI, CHINA

(Received 17. XI. 1958)

1. Introduction

The probability of thermonuclear reactions that are exoergic or slightly endoergic was first calculated by Atkinson and Houtermans [1] (1929) and later improved by Gamow and Teller [2] (1938). Bethe [3] (1939) was the first to employ Gamow—Teller's formula to solve the energy production in the sun and other main sequence stars. In recent years various forms or modifications of the formula have been suggested by different authors, such as Chandrasekhar [4] (1951), Salpeter [5] (1952) and Strömgren [6] (1953). All of these formulae are only applicable to the exoergic or slightly endoergic thermonuclear reactions. They are unapplicable to the strongly endoergic nuclear reactions.

In this paper a type of formula for the strongly endoergic thermonuclear reactions is suggested. This formula was obtained in 1955 for the calculation of the probability of various endoergic nuclear reactions which may occur within the contracting stars without hydrogen, such as $He^4\ (\alpha, p)\ Li^7$ $He^4\ (\alpha, n)\ Be^7$ etc. [7] [8].

2. Formula

Consider a gas consisting of nuclei of types (1) and (2) with charges $Z_1 e$ and $Z_2 e$, and atomic masses m_1 and m_2. Let n_1 and n_2 be the numbers of the two types of reacting nuclei per unit volume, $\varkappa_1$ and $\varkappa_2$ the relative concentrations by weight and ϱ and T the total density and temperature. Then the number of collisions per unit volume per second between the two types of nuclei with a relative energy in the interval E and $E + dE$ is given by:

$$n_1\, n_2 \left(\frac{dn}{n}\right) v\sigma = n_1\, n_2 \left(\frac{dn}{n}\right) \left(\frac{2E}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \sigma \,, \tag{1}$$

$$\frac{dn}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}}\, E^{\frac{1}{2}}\, dE \,, \tag{2}$$

$$\sigma = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{S}{E} \exp \left\{ - \frac{2^{\frac{3}{2}} \pi^2 m^{\frac{}{2}} z_1 z_2 e^2}{h E^{\frac{1}{2}}} \right\}^{[6}, \tag{3}$$

where

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{and} \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

m is the reduced mass, σ the cross-section, S the cross-section al factor.

Substituting (2) and (3) into (1) and putting

$$E_0 = \frac{8\pi^4 m_1 m_2 Z_1{}^2 Z_2{}^2 e^4}{(m_1 + m_2) h^2} \tag{4}$$

we have

$$2 \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} n_1 n_2 \left(\frac{m_2/m_1}{m_1 + m_2} \right)^{\frac{}{2}} S \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ - \frac{E}{kT} - \left(\frac{E_0}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} dE. \tag{5}$$

Integrating between limits **E** and ∞ and replacing $n_1 n_2$ by $\dfrac{\varrho \varkappa_1 \varkappa_2}{m_1 m_2}$ we get the total number of effective collisions per gram per second with an energy above **E** (the threshold energy):

$$p = 2 \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varrho \varkappa_1 \varkappa_2}{m_1 m_2} \left(\frac{m_1/m_2}{m_1 + m_2} \right)^{\frac{}{2}} S \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{\mathbf{E}}^{\infty} \exp \left\{ - \frac{E}{kT} - \left(\frac{E_0}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} dE . \tag{6}$$

For strongly endoergic reactions between light nuclei, where $(E_0/E)^{\frac{1}{2}}$ is negligibly small compared to E/kT we obtain the approximate expression on integration :

$$p \simeq 2 \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varrho \varkappa_1 \varkappa_2}{m_1 m_2} \left(\frac{m_2/m_1}{m_1 + m_2} \right)^{\frac{1}{2}} S \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ - \frac{\mathbf{E}}{kT} \right\}. \tag{7}$$

In cases where $(E_0/E)^{\frac{1}{2}}$ is not negligible we may evaluate the integral by introducing

$$\alpha = \left(\frac{E_0}{kT} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{and} \quad \beta = \frac{E}{E_0^{\frac{1}{3}} (kT)^{\frac{2}{3}}} \tag{8}$$

so that

$$\int_{\mathsf{E}}^{\infty} \exp\left\{-\frac{E}{kT}-\left(\frac{E_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} dE = E_0^{\frac{1}{3}}(kT)^{\frac{2}{3}} \int_{\beta}^{\infty} \exp\left\{a\left(\beta+\beta^{-\frac{1}{2}}\right)\right\} d\beta. \tag{9}$$

On evaluation, we obtain :

$$\int_{E}^{\infty} \exp\left\{-\frac{E}{kT}-\left(\frac{E_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} dE = E_0^{\frac{1}{3}}(kT)^{\frac{2}{3}}\frac{1}{a}\exp\left\{-a\left(\beta+\beta^{-\frac{1}{2}}\right)\right\}\left(1+\frac{1}{2\beta_1^{\frac{3}{2}}-1}\right), \tag{10}$$

where $\beta < \beta_1 < \infty$.

Substituting and re-arranging we have :

$$p = 2\left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\varrho\varkappa_1\varkappa_1}{m_1 m_2}\left(\frac{m_2/m_1}{m_1+m_2}\right)^{\frac{1}{2}} S\left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{4\mathsf{E}^3}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\left(\frac{4\mathsf{E}^3}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} - kT\right]^{-1}\exp\left\{-\frac{\mathsf{E}}{kT}-\left(\frac{E_0}{\mathsf{E}}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}. \tag{11}$$

In cases where $(E_0/\mathsf{E})^{\frac{1}{2}} \ll \mathsf{E}/kT$ or $kT \ll (\mathsf{E}^3/E_0)^{\frac{1}{2}}$, (11) is reduced to (7). Since

$$P = \left(\frac{m_2}{\varkappa_2}\right)\frac{p}{\varrho\varkappa_1} = \frac{\lambda}{\varrho\varkappa_1} \tag{12}$$

and

$$m_1 = m_H A_1, \qquad m_2 = m_H A_2,$$

where λ is the rate of thermonuclear reactions, and A the atomic weight, then we get for the rate

$$\lambda = 7\cdot 39\times 10^{35}(\varrho\varkappa)\left(\frac{A_1^{-3}A_2}{A_1+A_2}\right)^{\frac{1}{2}} S\left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{4\mathsf{E}^3}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\left(\frac{4\mathsf{E}^3}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} - kT\right]^{-1}\exp\left\{-\frac{\mathsf{E}}{kT}-\left(\frac{E_0}{\mathsf{E}}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}. \tag{13}$$

The threshold energy $\mathbf{E}$ may be calculated from the Q value of the reaction in question. Equation (13) is applicable in cases, where

$$T < \frac{2\mathbf{E}^{\frac{3}{2}}}{E_0^{\frac{1}{2}} K}.$$

If

$$T \geq \frac{2\mathbf{E}^{\frac{3}{2}}}{E_0^{\frac{1}{2}} K},$$

it is unapplicable and the probability is calculated by the formula for the exoergic thermonuclear reactions.

The author is deeply indebted to Prof. C. K. Chen and Mme. Chen for helpful information on mathematics.

REFERENCES

1. R. d'E. Atkinson and F. G. Houtermans, Zeits. f. Phys., **54**, 656, 1929.
2. G. Gamow and E. Teller, Phys. Rev., **53**, 608, 1938.
3. H. A. Bethe, Phys. Rev., **55**, 434, 1939.
4. S. Chandrasekhar, Astrophysics, ed. Hynek, New York, McGraw-Hill Book Co. Inc., Chap. XIV., 1952.
5. E. E. Salpeter, Phys. Rev., **88**, 547, 1952.
6. B. Strömgren, The Sun, ed. Kuiper, Chicago, The University of Chicago Press, Chap. 2., 1953.
7. J. S. Cheng, J. Hua-Dong Normal University (in Chinese), **2**, 93, 1956.
8. ibid., **4**, 72, 1956.

QUICK METHOD OF DETERMINING THE CENTRAL TEMPERATURES OF STARS

By

J. S. Cheng

HUA-DONG NORMAL UNIVERSITY, SHANGHAI, CHINA

(Received 17. XI. 1958)

The central temperatures of the sun, the bright component of Krueger 60 and Sirius A are commonly accepted as 2×10^7, $3\cdot2\times10^7$ and $2\cdot1\times10^7$ °K, respectively. The star having mass greater than Chandrasekhar's limit would contract infinitely after the exhaustion of hydrogen, and the temperature in its central region is shown to be inversely proportional to the radius of the contracting star [1], [2]:

$$T \infty R^{-1}, \tag{1a}$$

or, alternatively,

$$T \infty \varrho_m^{\frac{1}{3}}, \tag{1b}$$

where ϱ_m is the mean density of the star.

In this paper a new formula for direct calculation of central temperatures of non-degenerate stars from masses and radii (or mean densities) is suggested. This formula was first obtained in 1954 [3] and may be represented as follows:

$$T = \left(\frac{9\,CK}{80\pi\sigma}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{\sqrt{M}}{R} = 33\cdot49\, M^{\frac{1}{2}}\, R^{-1} \tag{2a}$$

or

$$T = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{12}} \left(\frac{3CK}{20\,\sigma}\right)^{\frac{1}{4}} M^{\frac{1}{6}}\, \varrho_m^{\frac{1}{3}} = 53\cdot98\; M^{\frac{1}{6}}\, \varrho_m^{\frac{1}{3}}, \tag{2b}$$

where K is the gravitational constant, σ the Stefan—Boltzmann constant, C the velocity of light, M the stellar mass in grams.

Formula (2) checks well with the data of stars given in Table 1. And for a given contracting star, where M is constant, it is reduced to the simple well-known formula $T \infty R^{-1}$ or $T \infty \varrho_m^{\frac{1}{3}}$

Table 1

Stars	M (g)	ρ_m (g/cm^3)	Central Temperature, °K		References
			Calculated values	Accepted values	
Krueger 60 (bright)	0.54×10^{33}	9.06	3.2×10^7	3.2×10^7	[4]
Sun	2×10^{33}	1.4	2×10^7	2×10^7	
Sirius A	4.9×10^{33}	0.59	1.9×10^7	2.1×10^7	[5] [6]

Formula (2) is a semi-empirical one which was obtained in the following manner:

The gravitational energy of a star of mass M and radius R is given by [7],

$$u=\frac{3}{5}K\frac{M^2}{R}. \tag{3}$$

The mean gravitational pressure is [8], [9]

$$P_m=-\left(\frac{\partial u}{\partial R}\right)\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)=\frac{3K}{20\pi}\,\frac{M^2}{R^4}, \tag{4}$$

where $V=\frac{4}{3}\pi R^3$.

Substituting the mean density $\varrho_m=\frac{3}{4\pi}MR^{-3}$ into the equation (4), we get

$$P_m=\frac{1}{5}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}KM^{\frac{2}{3}}\varrho_m^{\frac{4}{3}}. \tag{5}$$

The radiation pressure at the central region of the star is given by:

$$p_c=\frac{4}{3C}\int_0^\infty E_v\,d_v=\frac{4}{3}\,\frac{\sigma}{C}T^4. \tag{6}$$

On substituting the accepted values of M and ϱ_m (or R) into equation(5) and those of T into equation (6), we find that

$$p_c=Pm \tag{7}$$

as shown in Table 2.

Table 2

Stars	Mean Gravitational Press. Pm (dynes/cm^2)	Central Radiation Press.* P_c (dynes/cm^2)
Krueger 60 (brig.)	2.7×10^{15}	2.7×10^{15}
Sun	5×10^{14}	4×10^{14}
Sirius A	3.1×10^{14}	4.9×10^{14}

*Calculated on the basis of accepted values of T, 3.2×19^7, 2×10^7 and 2.1×10^7.

From relation (7) we get directly the formulae (2*a*) and (2*b*) by equation (4) and (6),,and (5) and (6), respectively.

For late-stage contracting stars of masses 1.5 $M_\odot$ and 3 $M_\odot$, exhausted of hydrogen, the central temperatures calculated at different densities are shown in Table 3. This range of temperature agrees with the temperatures, $2\times10^8 \sim \sim 5\times10^9$ °K, required for the nuclear reactions occurring in these stars, as, estimated by SALPETER [2], HOYLE [10] etc. [11].

Table 3

Mean Densities c_m (g/cm^3)	Central Temperatures T °K	
	$M = 1.5\ M_\odot$	$M = 3.0\ M_\odot$
10^3	2.0×10^8	2.3×10^8
10^4	4.4×10^8	5.0×10^8
10^5	9.5×10^8	1.1×10^9
10^6	2.0×10^9	2.3×10^9
10^7	4.4×10^9	5.0×10^9

This central temperature formula is unapplicable to the degenerate white dwarfs stars due to the excellent thermal conductivity of the degenerate matter.

Whether the formula is applicable to stars of very low densities or not is uncertain. Here some values of central temperatures for these stars are tabulated for comparison with the calculated values (Table 4).

Table 4

Stars	M (g)	ϱ_m (g/cm^3)	Central Temp. T °K		References
			Calc. Values	Some Values	
Capella (bright)	8.3×10^{33}	2.27×10^{-8}	3.2×10^6	7.2×10^6	[12]
ϑ Aurigae K	30×10^{33}	2.61×10^{-6}	4.1×10^5	$\sim1\times10^6$	[13]

REFERENCES

1. G. Gamow and C. L. Critchfield, Atomic Nucleus and Nuclear Energy Sources, Oxford, Clarendon Press, 1949, p. 300.
2. E. E. Salpeter, Ap. J., **115**, 326, 1952.
3. J. S. Cheng, On Scientific Conference of North-Eastern Normal University in 1954, China.
4. A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, Cambridge, The University Press, 1930, p. 151.
5. W. S. Krogdanl, The Astronomical Universe, New York, Macmillan Co., 1952, p. 334.
6. J. A. Hynek, Astrophysics, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1951, p. 630.
7. F. Zwicky, Phys. Rev., **55**, 726, 1939.
8. L. Landau, Zs. f. Sov. Phys., **5**, 285, 1932.
9. S. Chandrasekhar, Ap. J., **74**, 81, 1931.
10. F. Hoyle, Frontiers of Astronomy, London, William Heinemann Ltd., 1955, Chaps. 9, 12.
11. W. A. Fowler, G. R. Burbidge and E. M. Burbidge, Ap. J., **121**, 271, 1955.
12. A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, Cambridge, The University Press, 1930, p. 14.
13. G. Gamow, Phys. Rev., **55**, 718, 1939.

ON THE ELECTROLUMINESCENCE OF INSULATED SiC CRYSTALS

By

J. Weiszburg

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION TECHNIQUE, BUDAPEST

(Received 14. II. 1959)

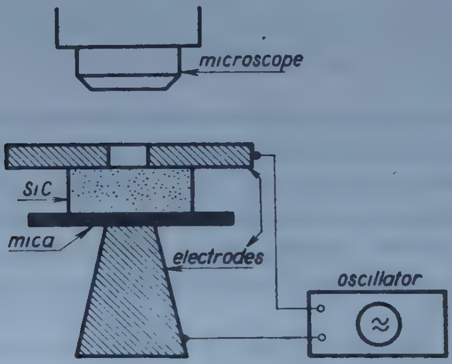
As is well known, the electroluminescent phenomena observed on SiC crystals are classified under the heading of "carrier-injection electroluminescence" [1]. As characteristic of this kind of lighting the rectifying effect is emphasized [2]. In the course of our experiments we succeeded in producing electroluminescence on SiC crystals in the arrangement of Fig. 1, without obtaining a rectifying effect, either in the total tension applied on the crystal, or in its total current.

The colour and the distribution of the light pattern agreed with the lighting found on the same point of the crystal after the removal of the mica sheet by piercing it across. In order to obtain roughly the same lighting with a mica sheet it was necessary to apply about 600V, a. c., and without it about 3V a. c., with a frequency of 1000 c/s. The field strength was 10^5—10^6 V/cm.

With the mica sheet we could not observe any lighting, even at 1500V d. c., but without it the crystal showed lighting, already perceptible from the threshold voltage of 4—6 V upwards. Our crystals were made of a material already used in our previous investigations [3, 4, 5]. The frequency dependence of the lighting was examined between 20 c/s and 20 kc/s. The threshold voltage of lighting decreases with higher frequencies.

Though the examination of the phenomena is still in progress and therefore definite conclusions could not be formed so far, the results obtained up to now are nevertheless remarkable enough. Since the pioneer work of Lossew [6] it is accepted that the lighting of SiC crystals is accompanied by a rectifying effect. This can be well explained — according to our previous measurements — by a barrier of Mott—Schottky type formed on the crystal surface [5]. The lighting was interpreted by Lehovec, Accardo and Jamgochian [7] and others as a recombination radiation following the carrier injection from the electrodes. In our opinion this experiment refutes the above-mentioned hypothesis and makes it more probable that the carriers causing the lighting are derived from surface states. Taking into consideration that Boer [8] obtained a similar result on conductance of CdS crystals it seems possible to postulate a similar situation in case of other materials showing a "carrier injection electroluminescence" effect.

Finally, it is to be noted that considering the characteristics of the electroluminescence of our insulated SiC crystal, this electroluminescence is remarkably like the "intrinsic" one discovered by **Destriau**. Elsewhere [9] we dealt already with the problems of the similarity of the "carrier-injection" and the "intrinsic" electroluminescence. So here we remark only that the lighting of the insulated SiC crystals also seems to support the hypothesis according to which there is no essential difference between the two effects and ZnS crystals otherwise capable of an "injection" luminescence show a "non-injection" luminescence in lighting condensers, only because of their insulation.



REFERENCES

1. G. **Destriau**, Proc. I. R. E. **43**, 1911, 1955.
2. F. **Matossi**, Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1957.
3. G. **Szigeti**, Br. J. Appl. Phys., Supplement No. 4, p. 56, 1955.
4. G. **Szigeti**, Acta Phys. Hung., **4**, 64, 1954.
5. E. **Nagy** and J. **Weiszburg**, Acta Phys. Hung., **8**, 235, 1957; III. Meeting of R. Eötvös Physical Soc. Budapest, 1954.
6. O. V. **Lossev**, Phil. Mag., **6**, 1024, 1928.
7. K. **Lehovec**, C. A. **Accardo** and E. **Jamgochian**, Phys. Rev., **83**, 603, 1951; Phys. Rev., **89**, 20, 1953.
8. K. W. **Boer**, Congr. International sur la Physique de l'Etat Solide et ses Applications. Bruxelles: 2 au 7 juin 1958. Abstracts, p. 6.
9. J. **Weiszburg**, Acta Phys. Hung., **10**, 337, 1959.

DENSITY MATRICES FOR WAVE FUNCTIONS BUILT UP OF TWO-ELECTRON ORBITALS

By

F. KAPUY

RESEARCH GROUP FOR THEORETICAL PHYSICS OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Received 10. VI. 1959)

For wave functions built up of antisymmetrical and orthogonal two-electron orbitals the energy expression [1] as well as the first- and second-order density matrices [2] have been given.[1] Later the calculations have been extended to non-orthogonal antisymmetrical orbitals and the first order non-orthogonality correction for the first- and second-order density matrices has been determined [3]. The purpose of the present paper is to take into account the second-order non-orthogonality correction.

Be the number of electrons N (N to be an even number). The wave function Φ built up of antisymmetrical and normalized $\psi_i(\varkappa|\lambda)$, satisfying the Pauli principle, is the following

$$\Phi = C \sum_{P} (-1)^P P \psi_1(1|2)\, \psi_2(3|4) \ldots \psi_{\frac{N}{2}}(N-1|N).$$

Here C is a normalization factor and P denotes the permutations interchanging the electrons between the individual two-electron orbitals $\psi_i(\varkappa|\lambda)$. (In this case there are $\dfrac{N!}{2^{\frac{N}{2}}}$ different P.) The arguments naturally include the spin co-ordinates of the electrons.

Now, in contrast to [1], [2] and [3] in the evaluation of the integrals

$$\int \Phi^*(1\,2\,3 \ldots N)\, \Phi(1\,2\,3 \ldots N)\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 \ldots d\tau_N = 1, \tag{1}$$

$$N \int \Phi^*(1'\,2\,3 \ldots N)\, \Phi(1\,2\,3 \ldots N)\, d\tau_2\, d\tau_3 \ldots d\tau_N = \Gamma(1'|2), \tag{2}$$

$$\binom{N}{2} \int \Phi^*(1'\,2'\,3 \ldots N)\, \Phi(1\,2\,3 \ldots N)\, d\tau_3 \ldots d\tau_N = \Gamma^2(1'\,2'|12) \tag{3}$$

---

[1] It should be noted that in [2] the expression of $\Gamma^2(1'2'|12)$ is incorrect. The correct expression with the denotations of the present paper is:

$$\Gamma^2(1'\,2'|12) = \sum_i \Psi_i^*(1'|2')\, \Psi_i(1|2) + 2 \sum_{i<j} A\,[S_i(1'|1)\, S_j(2'|2)].$$

only those terms are taken to be different from zero which involve only *two* or *less* (1 or 0) integration variables connecting different functions ψ. E. g.

$$\int \dots \psi_i^*(\underbrace{\varkappa|\lambda) \dots \psi_j^*(\mu\underbrace{|\nu) \dots \psi_i^*(}\mu|\lambda) \dots \psi_j(\varkappa}|\nu) \dots d\tau_\varkappa \, d\tau_\mu \dots .$$

Here $\varkappa$ and μ connect the different functions ψ_i, ψ_j $(i \neq j)$.

In [3] only such terms have been taken as different from zero which contain one or less (0) integration variable connecting different ψ. Owing to the orthogonality of the ψ_i in [1] and [2] only those terms differ from zero in which all integration variables connect identical ψ.

To write the final result in simple form we introduce the following denotations (some of those occurred already in [3]):

$$\begin{aligned}
&\int \psi_i^*(\varkappa|\mu)\,\psi_i(\lambda|\mu)\,dr_\mu \equiv S_i(\varkappa|\lambda) = S_i^*(\lambda|\varkappa),\\
&\int S_i(\varkappa|\mu)\,S_j(\mu|\lambda)\,d\tau_\mu \equiv S_{ij}(\varkappa|\lambda) = S_{ji}^*(\lambda|\varkappa),\\
&\int S_i(\varkappa|\mu)\,S_j(\mu|\nu)\,S_k(\nu|\lambda)\,d\tau_\mu\,d\tau_\nu = \int S_{ij}(\varkappa|\nu)\,S_k(\nu|\lambda)\,d\tau_\nu =\\
&\int S_i(\varkappa|\mu)\,S_{jk}(\mu|\lambda)\,d\tau_\mu \equiv S_{ijk}(\varkappa|\lambda) = S_{kji}^*(\lambda|\varkappa),\\
&\int \psi_i^*(\varkappa|\mu)\,\psi_j(\lambda|\mu)\,d\tau_\mu \equiv \Delta_{ij}(\varkappa|\lambda) = \Delta_{ji}^*(\lambda|\varkappa),\\
&\int \Delta_{ij}(\varkappa|\mu)\,\Delta_{ji}(\mu|\lambda)\,d\tau_\mu \equiv D_{ij}(\varkappa|\lambda) = D_{ij}^*(\lambda|\varkappa),\\
&\int S_{ij}(\mu|\mu)\,d\tau_\mu = \int S_{ji}(\mu|\mu)\,d\tau_\mu = \int D_{ij}(\mu|\mu)\,d\tau_\mu =\\
&\int D_{ji}(\mu|\mu)\,d\tau_\mu \equiv D_{ij} = D_{ji},\\
&\int \Delta_{ij}(\mu|\mu)\,d\tau_\mu \equiv \Delta_{ij} = \Delta_{ji}^*.
\end{aligned}$$

The operators a, a' and A are defined as follows:

$$\begin{aligned}
a\,[f(1'\,2'\,|\,12)] &= f(1'\,2'\,|\,12) - f(1'\,2'\,|\,21),\\
a'\,[f(1'\,2'\,|\,12)] &= f(1'\,2'\,|\,12) - f(2'\,1'\,|\,12),\\
A\,[f(1'\,2'\,|\,12)] &= f(1'\,2'\,|\,12) - f(2'\,1'\,|\,12) + f(2'\,1'\,|\,21) - f(1'\,2'\,|\,21).
\end{aligned}$$

The operators $p(ij)$, $p(ijk)$ and $p(ijkl)$ permute the lower indices of the subsequent expressions in brackets in every possible way and add up the resulting terms. Thus $p(ij)$, $p(ijk)$ and $p(ijkl)$ give 2, 6 and 24 different terms, respectively. E. g.

$$\begin{aligned}
p(ij)\{S_{ij}(1'|1)\} &= S_{ij}(1'|1) + S_{ji}(1'|1),\\
p(ijk)\{S_i(1'|1)\,D_{jk}(2'|2)\} &= S_i(1'|1)\,D_{jk}(2'|2) + S_i(1'|1)\,D_{kj}(2'|2) +\\
&+ S_j(1'|1)\,D_{ik}(2'|2) + S_j(1'|1)\,D_{ki}(2'|2) + S_k(1'|1)\,D_{ij}(2'|2) +\\
&+ S_k(1'|1)\,D_{ji}(2'|2).
\end{aligned}$$

With these denotations the normalization factor C and the first- and second-order density matrices become

$$C = \frac{2^{\frac{N}{4}}}{\sqrt{N!\,(1 - 4\sum\limits_{i<j} D_{ij})}}\,, \tag{4}$$

$$\begin{aligned}(1 - 4\sum_{i<j} D_{ij})\,\Gamma(1'|1) = \sum_i S_i(1'|1) - 4\sum_{i<j} p(ij)\{S_{ij}(1'|1) + D_{ij}(1'|1)\} - \\ - 4\sum_{i<j<k} p(ijk)\{S_i(1'|1)\,D_{jk} - 2S_{ijk}(1'|1)\};\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}(1 - 4\sum_{i<j} D_{ij})\,\Gamma^2(1'2'|12) = \sum_i \psi_i^*(1'|2')\,\psi_i(1|2) + \\ + \sum_{i<j} p(ij)\{\psi_i^*(1'|2')\,\psi_j(1|2)\,\Delta_{ji} + A\,[S_i(1'|1)\,S_j(2'|2) + \\ + \Delta_{ij}(1'|1)\,\Delta_{ji}(2'|2)] - 2\int a'\,[\psi_i^*(1'|\mu)\,\psi_i(1|2)\,S_j(2'|\mu)]\,d\tau_\mu - \\ - 2\int a\,[\psi_i^*(1'|2')\,\psi_i(1|\mu)\,S_j(\mu|2)]\,d\tau_\mu\} - \\ - 2\sum_{i<j<k} p(ijk)\{\psi_i^*(1'|2')\,\psi_i(1|2)\,D_{jk} + 2A\,[S_i(1'|1)\,S_{jk}(2'|2) + \\ + S_i(1'|1)\,D_{jk}(2'|2)] - \int[\psi_i^*(1'|2')\,\psi_i(\mu|\nu)\,S_j(\mu|1)\,S_k(\nu|2) + \\ + \psi_i^*(\mu|\nu)\,\psi_i(1|2)\,S_j(1'|\mu)\,S_k(2'|\nu)]\,d\tau_\mu\,d\tau_\nu - \\ - 2\int a'\,[\psi_i^*(1'|\mu)\,\psi_i(1|2)\,S_{jk}(2'|\nu)]\,d\tau_\mu - \\ - 2\int a\,[\psi_i^*(1'|2')\psi_i(1|\mu)\,S_{jk}(\mu|2)]\,d\tau_\mu - \\ - 2\int A\,[\psi_i^*(1'|\mu)\,\psi_i(1|\nu)\,S_j(2'|\mu)\,S_k(\nu|2)]\,d\tau_\mu\,d\tau_\nu\} + \\ + 4\sum_{i<j<k<l} p(ijkl)\{A\,[S_{ij}(1'|1)\,S_{kl}(2'|2) + 2S_i(1'|1)\,S_{jkl}(2'|2)]\}.\end{aligned} \tag{6}$$

Consider now, what can be obtained from (4), (5), (6) on the basis of the simple MO method with doubly filled orbitals. Assume all ψ_i to be of the form

$$\psi_i(1|2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\varphi_i(r_1)\,\varphi_i(r_2)\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)]$$

The φ_i are normalized one-electron orbitals, further

$$\int \varphi_i^*(r)\,\varphi_j(r)\,dv = S \quad \text{if} \quad i \neq j$$

for every pair i, j.

In this case with respect to S

$$\begin{array}{ll} S_i(\varkappa \mid \lambda) & \text{is of zeroth order,} \\ S_{ij}(\varkappa \mid \lambda),\ \Delta_{ij}(\varkappa \mid \lambda),\ \int \psi_i^*(\varkappa \mid \mu)\, S_j(\mu \mid \lambda)\, d\tau_\mu & \text{are of first order,} \\ \left.\begin{array}{l} S_{ijk}(\varkappa \mid \lambda),\ D_{ij}(\varkappa \mid \lambda),\ D_{ij},\ \Delta_{ij} \\ \int \psi_i^*(\mu \mid \nu)\, S_j(\mu \mid \varkappa)\, S_k(\nu \mid \lambda)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \end{array}\right\} & \text{are of second order.} \end{array}$$

In general the order of an expression equals the number of integration variables connecting different ψ. Thus (4), (5), (6) are an approximation involving all zeroth, first- and second-order terms in S. This means that the normalizing factor, $\Gamma(1'|1)$ and $\Gamma^2(1'2|12)$ contain all terms to second order, in addition to these $\Gamma(1'|1)$ and $\Gamma^2(1'2'|12)$ contain various terms of third and fourth order too (due to the denominator). The approximation used in [3] corresponds to neglecting all terms in which the exponent of S is larger than 1. If S is large ($S \geq 0{,}2$) the approximation corresponding to (4), (5), (6) is very bad. This could be improved by taking into account terms which involve higher powers of S, in other words taking into account in the integrals (1), (2) and (3) such terms in wich there are three, four etc. integration variables connecting different ψ. In this case, to be able to write the final result in comparatively simple form, we have to define further auxiliary functions. But even so the density matrices will be very intricate. In this case it is very doubtful whether it is suitable to apply two-electron orbitals. It should be noted that for $N = 4$ (4), (5), (6) give the exact density matrices.

Now as an example calculate the energy expression for CH_4 with the aid of (4), (5), (6). We neglect the two 1s electrons of the C atom and describe the four equivalent bonds by four equivalent two-electron orbitals ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4, the symmetry axes of which point towards the corresponding H nucleus :

$$\Psi_{CH_4} = C \sum_P (-1)^P P \psi_1(1 \mid 2)\, \psi_2(3 \mid 4)\, \psi_3(5 \mid 6)\, \psi_4(7 \mid 8).$$

Expanding the operator H in the usual manner

$$H = H(0) + \sum_i H(i) + \sum_{i<j} H(ij),$$

owing to the high symmetry of CH_4 the energy expression becomes

$$E_{CH_4} = H(0) + \frac{1}{1 - 24D_{12}} \int H(1) \{4S_1(1' \mid 1) - 24S_{12}(1' \mid 1) - 24D_{12}(1' \mid 1) -$$

$$-96S_1(1' \mid 1)\, D_{12} + 192\, S_{123}(1' \mid 1)\}\, d\tau_1 + \frac{1}{1 - 24D_{12}} \int \frac{1}{r_{12}} \{4\psi_1^*(1 \mid 2)\, \psi_1(1 \mid 2) +$$

$$+ 12\psi_1^*(1 \mid 2)\, \psi_2(1 \mid 2)\, \Delta_{21} + 24S_1(1 \mid 1)\, S_2(2 \mid 2) - 24S_1(1 \mid 2)\, S_2(2 \mid 1) +$$

$$
\begin{gathered}
+ 24\Delta_{12}(1|1)\,\Delta_{21}(2|2) - 24\Delta_{12}(1|2)\,\Delta_{21}(2|1) - \\
- 24\int\left[\psi_1^*(1|\mu)\,\psi_1(1|2)\,S_2(2|\mu) + \psi_1^*(1|2)\,\psi_1(1|\mu)\,S_2(\mu|2)\right]d\tau_\mu - \\
- 48\Psi_1^*(1|2)\,\psi_1(1|2)\,D_{12} - 96S_1(1|1)\,S_{23}(2|2) + 96S_1(1|2)\,S_{23}(2|1) - \\
- 96S_1(1|1)\,D_{23}(2|2) + 96S_1(1|2)\,D_{23}(2|1) - \\
- 24\int\left[\psi_1^*(1|2)\,\psi_1(\mu|\nu)\,S_2(\mu|1)\,S_3(\nu|2) + \psi_1^*(\mu|\nu)\,\psi_1(1|2)\,S_2(1|\mu)\,S_3(2|\nu) + \right. \\
+ 4\psi_1^*(1|\mu)\,\psi_1(1|\nu)\,S_2(2|\mu)\,S_3(\nu|2) + \\
\left. + 4\psi_1^*(1|\mu)\,\psi_1(2|\nu)\,S_2(2|\mu)\,S_3(\nu|1)\right]d\tau_\mu\,d\tau_\nu - \\
- 96\int\left[\psi_1^*(1|\mu)\,\psi_1(1|2)\,S_{23}(2|\mu) + \psi_1^*(1|2)\,\psi_1(1|\mu)\,S_{23}(\mu|2)\right]d\tau_\mu + \\
+ 192S_{12}(1|1)\,S_{34}(2|2) + 192S_{12}(1|2)\,S_{34}(2|1) + \\
+ 384S_1(1|1)\,S_{234}(2|2) - S_1(1|2)\,S_{234}(2|1)\big\}\,d\tau_1\,d\tau_2.
\end{gathered}
$$

Assuming, as above, that

$$\psi_i(1|2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\varphi_i(r_1)\,\varphi_i(r_2)\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)]$$

and

$$\varphi_i \sim \varphi_{Ci} + C\varphi_{Hi}$$

(here φ_{Ci} is an sp^3 hybrid orbital of the C atom with the corresponding Slater parameters and $\varphi_{Hi} \sim e^{-r_{Hi}}$ are the corresponding orbitals of the hydrogen at om) for $C \sim \frac{1}{2}$, $S \sim 0{,}1$, thus the above approximation is still not too bad.

REFERENCES

1. J. M. Parks and R. G. Parr, J. Chem. Phys., **28**, 335, 1958.
2. E. Kapuy, Acta Phys. Hung., **9**, 237, 1958.
3. E. Kapuy, Acta Phys. Hung., **10**, 125, 1959.
4. P. O. Löwdin, Phys. Rev., **97**, 1474, 1490, 1509, 1955.

DER EFFEKT DER ANODENPERTURBATION AUF DIE POSITIVEN SÄULEN DER NIEDERDRUCKGASENTLADUNGEN

Von

G. Szigeti und J. Bitó

FORSCHUNGSINSTITUT FÜR TECHNISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

FORSCHUNGSINSTITUT FÜR NACHRICHTENTECHNISCHE INDUSTRIE, BUDAPEST

(Eingegangen: 17. II. 1959)

Nach der Mitteilung von K. **Wojaczek** können in einer Argonatmosphäre von niederem Druck bei gewissen Entladungsbedingungen in der positiven Säule der Entladung, durch eine Störung am Ende der Kathodenseite derselben, laufende Schichten entstehen [1]. Laut einiger früheren Veröffentlichungen [2—5] kann solch eine Schichtenbildung unter gewissen Bedingungen auch von der Anodenseite her entstehen, vorauf auch anderswo verwiesen wird [6].

Auch wir haben im Jahre 1938 die von der Anode auf die Positivsäule ausgeübte Wirkung beobachtet und haben gefunden, dass mit einer Gleichspannung von einiger Volt zwischen der plattenförmige Anode und der dieselbe umgebenden zylindrischen Hilfselektrode die Frequenz der in der positiven Säule auftretenden Schwingungen beeinflusst werden konnte.

Nach dem uns die Resultate **Wojaczeks** bekannt geworden waren, wiederholten wir unsere diesbezüglichen Prüfungen mit elektrischen und optischen Methoden; wir konnten die früheren Ergebnisse bestätigen und auch die Feststellungen der obenerwähnten Verfasser unterstützen. So z. B. diejenigen Prüfungen von **Coulter** und seinen Mitarbeitern, die sich unter der Annahme eines grundlegenden Zusammenhanges zwischen den Schwingungen der Anodenorte und denen der positiven Säule mit der Bildung der laufenden Schichten befassen.

LITERATUR

1. K. **Wojaczek**, Vortrag am "Gasentladungs-Colloquium" der Eötvös Loránd Physikalischen Gesellschaft, Balatonvilágos 1958; Acta Phys. Hung., 11, 35, 1960.
2. W. **Pupp**, Phys. Z., **34**, 756, 1933.
3. J. R. M. **Coulter**, N. H. K. **Armstrong**, K. G. **Emeleus**, Physica, **24**, 828, 1958.
4. T. **Takamine** and al., Inst. phys. and chem. Res. Tokyo, Sci. Papers, No. 403, 1953.
5. E. **Rehner**, Appl. Sci. Res. Section B. **5**, 90, 1955.
6. K. **Rademacher**—K. **Wojaczek**, Ann. Phys., 7, 57, 1958.

ОБЗОР КНИГ — BOOK REVIEWS — BUCHBESPRECHUNGEN

A. Rubinowicz: **Quantentheorie des Atoms**, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1959. 486 Seiten. (Kwantowa Teoria Atom, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.)

Vor kurzem erschien im Verlage Johann Ambrosius Barth, Leipzig, das ins Deutsche übertragene Lehrbuch des bekannten polnischen Gelehrten A. Rubinowicz: Quantentheorie des Atoms. Das Buch umfasst 30 Druckbogen, wovon etwa 9 die Methoden der älteren Quantentheorie, 6 einen mathematischen Anhang und eine ausgiebige Aufgabensammlung enthalten. Die verbleibenden 15 Bogen (die Hälfte des Buches) sind der modernen Quantentheorie gewidmet. Es wäre unzutreffend, von einer Unproportionalität zugunsten der älteren Quantentheorie zu sprechen. Es war die wohlerwogene Absicht des Verfassers, nicht etwa eine axiomatisch straff gefasste Beschreibung des Atoms auf Grund der Schrödingerschen Quantentheorie zu geben, sondern dem Leser alle jene Momente vor Augen zu führen, die geeignet sind zu zeigen, »wie reich an dramatischer Spannung die Entwicklungsgeschichte der Quantentheorie gewesen ist«. Es liegt sicherlich ein besonderer Reiz darin zu sehen, wie hoch ein namhafter Forscher jene Intuition, die zur Begründung und zum Ausbau der Quantentheorie führte, auch heute noch bewertet.

Die Methode des Buches besteht keineswegs in einem chronologischen Aneinanderreihen der Ergebnisse, es soll vielmehr ein schrittweise fortschreitendes theoretisches Verständnis gewahrt werden. Der Entdeckung der Energiequanten Plancks folgt als zweite Erkenntnisstufe die Begriffsbildung der Wirkungsquanten, die die Pforte des weitgespannten Anwendungsgebietes der Quantentheorie eröffnet. Die Lichtquantenhypothese Einsteins wird nicht nur am photoelektrischen Effekt, sondern sofort auch am viel später entdeckten Compton-Effekt besprochen. Nachdem der Verfasser die Struktur des Atoms durch die klassisch behandelte Rutherfordsche Streuung dargelegt hat, wird — um den engem Zusammenhang mit dem Experiment zu wahren — die Theorie der Einzelstreuung in Angriff genommen. Es ergibt sich demnach schon in diesem vorbereitenden Abschnitt der Begriff des Wirkungsquerschnittes, der Kernladungszahl und des Kernradius. Als Kennzeichen des Buches gilt, dass es auch das Vorwegnehmen solcher Begriffe vermeidet, die aus der Experimentalphysik als bekannt vorausgesetzt werden dürften.

Die Bohrschen stationären Quantenzustände und die Frequenzbedingung, durch das Ritzsche Kombinationsprinzip bestätigt, dienen nicht nur zur Ableitung der Emissionsfrequenzen, sondern werden auch gleich zur Erklärung der Fluoreszenzstrahlung und der Stokesschen Regel herangezogen. Ebenso wird die Resonanzstrahlung, der metastabile Zustand und die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände schon in den Anfangsbesprechungen theoretisch gedeutet. Für das Gedächtnis des Vortragenden bedeutet es eine erwünschte Erleichterung, alle experimentellen Ergebnisse, die durch ein theoretisches Prinzip einheitlich erklärt werden können, gesammelt vorzufinden.

Eine gewisse Wärme für die ad hoc Probleme der älteren Quantentheorie ist unverkennbar. Probleme, die heute keine mehr sind, werden auf Kosten der Ökonomie ausführlich behandelt. Würde dieser Methode kein ausgesprochener didaktischer Zweck zugrunde liegen, so wäre der Vorwurf der Weitläufigkeit aufzuwerfen. Es ist jedoch eine wohlbekannte Tatsache, dass die Kenntnis der älteren Quantentheorie einen grundsätzlichen Mangel der neueren Theorie, nämlich den der Unanschaulichkeit, in hohem Masse beseitigt. Das bekannte Buch P. Jordans »Anschauliche Quantentheorie« hat dieselbe Zielsetzung. Als Vorzug des vorliegenden Buches muss die ausführliche mathematische Behandlung des Stoffes betrachtet werden, die die scharfe Sonderung der Annahmen und Folgerungen erlaubt.

Besonders hervorzuheben ist die detaillierte Darstellung und Anwendung des Bohrschen Korrespondenzprinzipes, des »Zauberstabes« der Bohrschen Quantentheorie. Die Auswahlregeln, die mit seiner Hilfe für elektrische Dipol- und Quadrupolstrahlung sowie für magnetische Dipolstrahlung abgeleitet werden können, sind ausführlich durchgesprochen, mit allen jenen Einzelheiten, die in die allgemeine Theorie nicht einbezogen sind und als Ausnahmen erscheinen.

Es ist natürlich, dass in einer Quantentheorie des Atoms die Atomspektren eine zentrale Stelle einnehmen müssen. Es werden daher alle Erfahrungen und Begriffsbildungen, die in den Kreis der Atomspektren gehören, wie z. B. empirische und effektive Quantenzahl, Leuchtelektron und Atomrumpf, Aussen- und Tauchbahnen etc. dem Leser vor Augen geführt. Mit Beschränkung auf ein kugelsymmetrisches Potentialfeld werden die allgemeinen Eigenschaften der Folgen von Spektraltermen besprochen. Die Komplexstruktur der Spektralterme gibt Anlass zur Einführung des Spins und dient zur Erklärung der Multiplettspektren. Auch der Hyperfeinstruktur der einzelnen Multiplettlinien, veranlasst durch den Kernspin, wird Erwähnung getan und die Natur der Übergänge zwischen zwei solchen Termen festgelegt. Es folgt dann noch die Behandlung des normalen Zeeman-Effektes und endlich des Paulischen Prinzipes. Im Zusammenhange mit diesem wird die eingehende Besprechung des periodischen Systems ermöglicht. Der Vollständigkeitsforderung bezüglich der Spektren wird durch die Beschreibung der Röntgen- und Bandenspektren Genüge geleistet.

Es ist sicherlich eine schöne Leistung des Autors, ein ungeheueres Tatsachenmaterial, theoretisch rubriziert, in den Ideenkreis des Lernenden eingefügt zu haben. Die Aufgaben sind durchaus instruktiv. Einige behandeln Probleme, z. B. den Starkeffekt, die sonst im Haupttexte Platz finden. Die Anleitungen sind jedoch vollkommen ausreichend, um den Erfolg der selbständigen Lösung zu gewährleisten.

Als Schlüssel zur neuen Quantentheorie wählt der Verfasser den Begriff der Materiewellen, so wie er durch De Broglie gebildet wurde. Über die Geeignetheit dieses Vorgehens kann man verschiedener Ansicht sein. Wohl gelangt man auf diesem Wege am raschesten zur Schrödingerschen Gleichung, ist dann aber genötigt einzugestehen, dass das ψ dieser Gleichung keine unmittelbare physikalische Bedeutung besitzt und muss — die Ableitung verleugnend — zur Bornschen statistischen Auffassung hinüberschwenken. Es erscheint konsequenter, den Begriff des zugeordneten Heisenbergschen Operators an die Spitze zu stellen und die für kanonisch konjugierten Grössen gültigen Vertauschungsrelationen zu postulieren. Aus diesen folgt die Schrödingersche Darstellung $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$ die man durch die Gleichung $\hat{H} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$ erweitern kann, wenn man die kanonisch konjugierten Grössen gemäss der Grenzformel der Variationsrechnung definiert. Aus dem Umstand, dass $\hat{H}$ einerseits gleich $\hat{H}(p\ q, t)$, andererseits gleich $-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$ ist, folgt dann sofort die Schrödingersche Wellengleichung. Durch diesen Vorgang wird sowohl die Schrödingersche Ableitung — die nach des Verfassers Bemerkung heute nur mehr historisches Interesse besitzt — vermieden, wie auch jene wenig sympathischen Versuche, die Schrödingersche Gleichung durch Plausibilitätsbetrachtungen herzuleiten. Das Voranstellen der Vertauschungsrelationen hat auch den Vorteil, dass sich die Impulsdarstellung automatisch neben die Lagedarstellung stellt.

Die weiteren Ausführungen eines Lehrbuches der Quantentheorie sind nach der Einführung des Zuordnungssatzes von Operatoren ziemlich genau vorgeschrieben. Will man die mathematischen Kenntnisse des Lernenden nicht überschätzen, so ist man genötigt, Erörterungen bezüglich der Eigenwertprobleme und der Darstellungen von Operatoren einzuschieben. Der Verfasser behandelt diese mathematischen Probleme ausführlich und in leicht verständlicher Weise. Als wichtigste Beispiele wurden ausgewählt der lineare harmonische Oszillator, das Bahnimpulsmoment, der Rotator und natürlich das Einelektronenatom. Das Eigenwertproblem des allgemeinen Impulsmomentes, das auch den Spin umfasst, wurde nicht aufgenommen.

Im folgenden Kapitel wird die Bornsche Interpretation der neueren Quantentheorie besprochen. Der Einsteinsche Standpunkt, dass es unzulänglich sei, das Naturgeschehen in statistischer Fassung wiederzugeben, bleibt unberührt. Als Ausgangspunkt der Interpretation dient die entscheidende Feststellung, dass jede Messung eine gewisse Störung im System hervorruft. Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation wird an einigen Beispielen demonstriert. Ihre strenge Ableitung erfolgt in zwei Aufgaben der Sammlung. Die eine enthält den schönen Schrödingerschen Satz der Unbestimmtheitsrelation für zwei beliebige Operatoren. Es wäre in solchen Fällen angezeigt, Namen und Arbeit des Autors anzugeben. Wahrscheinlichkeitsdichte, Wahrscheinlichkeitsstrom, Erwartungswert und Statistik der Messungswerte von physikalischen Grössen bilden den Gegenstand der Untersuchungen.

Anschliessend behandelt der Verfasser die Heisenbergsche Quantenmechanik, in der als Fundamentalgleichungen die Bewegungsgleichung für Operatoren und die Vertauschungsrelationen hervorgehoben werden. Auch die Anwendung auf den linearen Oszillator ist beigeschlossen.

Die Störungsrechnung zur Behandlung von Eigenwertproblemen beschränkt sich auf die SCHRÖDINGERschen Methoden für nichtentartete und entartete Eigenwerte. Kurz erwähnt wird auch die RITZsche Variationsmethode. Als Anwendungsgebiet dient das Heliumspektrum und das Wasserstoffmolekül. Das erstere führt zur Erkenntnis der Austauschenergien, das zweite zur Erklärung der homöopolaren Bindung. Sehr eingehende Behandlung erfährt der Elektronenspin und das PAULIprinzip. Auf Grund der Matrizendarsteller der Spinkomponenten wird auf die zweikomponentige Wellenfunktion hingewiesen und der Ausdruck des HAMILTONschen Operators durch die zusätzliche magnetische Energie ergänzt. Das PAULIprinzip erscheint in seiner allgemeinen Form als Forderung einer antisymmetrischen Wellenfunktion der Elektronen. Nun werden rückgängig die Para- und Orthozustände des Heliumatoms und Wasserstoffmoleküls unter Mitberücksichtigung des Spins einer neuerlichen Besprechung unterworfen, woraus auf die Anschauungen von LEWIS bezüglich der homöopolaren Bindung und auf den Absättigungscharakter hingewiesen wird.

Abgeschlossen wird die Quantentheorie des Partikels durch die DIRACsche Gleichung. Die Behandlung des Stoffes erfolgt auf Grund der DIRACschen Matrizen. Hergeleitet werden das magnetische und (imaginäre) elektrische Moment, das gesamte Impulsmoment, die Kontinuitätsgleichung, ja sogar die Eigenwerte des Einelektronenatoms. Im Anschluss an die Feinstrukturformel erfährt auch die LAMBsche Entdeckung eine kurze Besprechung. Die Löchertheorie, der der Verfasser anscheinend skeptisch gegenübersteht, beschliesst in konzentrierter Kürze das Kapitel.

Überraschend erscheint im Rahmen des Buches die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes. Wohl muss dem Autor beigepflichtet werden, dass die Gesetze der Absorption und Emission wesentlich zur Beschreibung des Atoms dazugehören, methodisch jedoch gehört das Thema in den Abschnitt der Feldtheorien. Der Verfasser wählt den nichtrelativischen Vorgang, im »physikalischen Strahlungswürfel« die Feldstärken in dreifache trigonometrische Reihen zu entwickeln, wodurch dann die Energie als Summe dargestellt werden kann. Die einzelnen Summanden erscheinen in der Form der HAMILTONschen Funktion des linearen Oszillators, womit die Quantisierung eigentlich schon beendet ist. Notwendigerweise folgt dann noch die DIRACsche Störungsrechnung für Anfangswertprobleme und ihre Anwendung auf das Atom im Strahlungsfelde.

Es dürfte kaum ein Fehlurteil sein, die Schönheit und den Wert des Buches in der Behandlung der BOHRschen Quantentheorie zu erblicken. Besonders hervorzuheben sind — wie schon erwähnt — die tiefgehenden Ausführungen im Zusammenhange mit dem Korrespondenzprinzip. In der neueren Quantentheorie steht jeder Autor eines Lehrbuches typischen Schwierigkeiten gegenüber. Das Anwendungsgebiet ist so vielfältig und weitreichend, dass eine Auswahl immer nur lückenhaft sein kann. Man könnte z. B. wünschen, die PAULIsche Spintheorie auf das Einelektronenatom angewendet vorzufinden und auch die HARTREE-FOCKsche Methode nicht missen zu müssen. Wünschenswert wäre auch eine strengere Zusammenfassung jener Interpretationsfragen, die gegenwärtig in etwas zerfliessender Form behandelt werden.

Es gehört keine prophetische Gabe dazu vorauszusagen, dass das Buch bald eine neue Auflage erfahren wird. Dann werden wohl auch einige Wünsche in Erfüllung gehen.

K. F. NOVOBÁTZKY

W. KUNZ, J. SCHINTLMEISTER: **Tabellen der Atomkerne, Teil I. Eigenschaften der Atomkerne Band I. Die Elemente Neutron bis Zinn,** 465 Seiten, Akademie-Verlag, Berlin, 1958. Gebunden DM 105. —

In den letzten Jahren hat sich eine beträchtliche Menge von experimentellen Daten über die Atomkerne angehäuft. Die vorliegenden Tabellen enthalten eine kritische Zusammenfassung aller zwischen dem 1. Januar 1940 und dem 1. Januar 1958 erschienenen Ergebnisse. Manchmal ergänzen sich in ihnen die verschiedenen Angaben, andermal stehen sie jedoch in Widerspruch miteinander. Die Autoren haben alle zur Verfügung stehenden Daten aufgenommen und diese hinlässlich ihrer Genauigkeit und Vernachlässigkeit klassifiziert. Dabei wurden vor Allem die zur Messung benutzten Methoden und Apparate berücksichtigt. Die sich auf die Masse der Atomkerne, auf die Häufigkeit der Isotope und die Umwandlungsfaktoren beziehenden Daten wurden nicht klassifiziert.

Das Werk teilt sich in zwei Teile. Im ersten Teil befinden sich die Angaben über stabile und radioaktive Atomkerne, die

Reaktionsschemen miteinbegriffen. Die einen Atomkern betreffenden Daten sind in nebeneinander befindlichen Säulen eingetragen, mit dem genauesten Wert an der ersten, obersten Stelle und mit den bezüglichen Literaturstellen neben jedem Wert, bzw. mit einem Hinweis auf die zur Messung verwendeten Methode. Es sind folgende Daten berücksichtigt worden: Nukleonenzahl, Neutronenzahl, Neutronenüberschuss, Masse des Atomkernes, Häufigkeit des Isotopes, die Art des eventuellen radioaktiven Zerfalls, Halbwertzeit und die Energie der ausgestrahlten Teilchen. Ausserdem findet man neben jedem Kern die Kernreaktion bzw. den radioaktiven Zerfall mitangegeben, nach dem der betreffende Kern zustandekommen kann und abschliessend auch die Umwandlungsfaktoren. Bei den radioaktiven Kernen werden weiterhin die Zerfallsschemen angegeben samt allen bekannten Daten wie Energie, Umwandlungsfaktor, Winkelverteilung sowie die Multipolarität, Spin und Parität der angeregten Niveaus. Natürlich sind diese Daten noch weitaus nicht bei jedem Schema bekannt.

Im zweiten Teil sind die Wirkungsquerschnitte, Anregungsfunktionen, Schwellenwerte, Winkelverteilungen, u. s. w. der Kernreaktionen gesammelt worden. Daran reihen sich auch hier möglichst komplette Literaturverzeichnisse an.

Dávid Kisdi

ÜBER DIE QUANTENMECHANISCH MÖGLICHEN PHYSIKALISCHEN ZUSTÄNDE

Von

GY. FÁY, I. FÉNYES und R. TŐRÖS

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK, ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von L. Jánossy. — Eingegangen: 10. VIII. 1958)

Es ist der gegenwärtige Brauch in der Quantenmechanik die Zustandsfunktionen und Operatoren abwechselnd als die Elemente beziehungsweise Operatoren eines separablen und eines nichtseparablen Hilbertraumes zu betrachten. In dieser Arbeit soll auf die in dieser Betrachtungsweise liegenden Inkonsequenzen hingewiesen und die Notwendigkeit einer exakteren Deutung des Hermitizitätsbegriffes als der bisherigen gezeigt werden.

1. Durch die Quantenmechanik werden den physikalischen Grössen Operatoren zugeordnet, mit deren Hilfe der Wertevorrat und je nach dem Zustand die Wahrscheinlichkeitsverteilung der physikalischen Grössen bestimmt werden. Hieraus folgt, dass die Operatoren gewissen Forderungen mathematischen Charakters genügen müssen. Diese sind die folgenden:

a) Die Struktur jenes Raumes ist anzugeben, welcher den Definitionsbereich der den physikalischen Grössen zugeordneten Operatoren darstellt. Bei der gegenwärtigen Betrachtungsweise der Quantenmechanik ist diese Raumstruktur nicht eindeutig definiert: es gibt keine allgemein anzuwendende Vorschrift, welche von Fall zu Fall die Dimensionszahl des Raumes, d. h. die Anzahl der linear unabhängigen Elemente, bestimmen würde. Diese Mehrdeutigkeit wurde von J. v. NEUMANN auf die Weise beseitigt, dass er den quantenmechanischen Zustandsraum mit dem *separablen* Hilbertraum identifizierte. Diesen Vorschlag von NEUMANN pflegt ausser acht gelassen zu werden, obwohl dies, — wie es nachstehend gezeigt wird, — zu Inkonsequenzen führt.

b) Linearität.

c) Hermitizität. Diese Forderung ist auf den Umstand zurückzuführen, dass der Erwartungswert des Operators A (im komplexen Hilbertraum) dann und nur dann eine reelle Zahl ist, wenn $(Af, f) = (f, Af)$, d. h. A hermitisch ist.

Es ist hierbei zu erwähnen, dass die Hermitizität im Definitionsbereich des Operators im allgemeinen nicht überall, sondern nur in einem Teil desselben besteht. Betrachtet man zum Beispiel das in einen Kasten geschlossene Teilchen, so findet man, dass der Impulsoperator nur für

$$(pf, g) - (f, p g) = \frac{\hbar}{i} [f(b) g^* (b) - f(a) g^* (a)] = 0 \qquad (1)$$

hermitisch ist. Dies kann (insofern weder $f(a)$ noch $g(b)$ gleich Null ist), auch so ausgedrückt werden :

$$\frac{g^*(a)}{g^*(b)} = \frac{f(b)}{f(a)},$$

und wenn man $f = g$ setzt [1] :

$$f(b) = f(a) \cdot e^{i\alpha}, \quad 0 \leqslant \alpha \leqslant 2\pi;$$

falls nun $f(a)$ und $f(b)$, oder $g(a)$ und $g(b)$ gleich Null sind, so wird (1) offenbar erfüllt.

d) Die Existenz des Wertevorrates und der Wahrscheinlichkeitsverteilung von physikalischen Grössen fordert, dass eine Zerlegung der Einheit des Operators existiere (der Operator sei hypermaximal [1]).

e) Den beiden kanonisch konjugierten Variablen sind Operatoren zugeordnet, die der Vertauschungsrelation

$$pq - qp = \frac{\hbar}{i} I$$

genügen.[1] Dies erlaubt nicht, dass für irgendeines der p und q ein Eigenelement existiere.[2] Wenn nämlich beispielsweise p ein solches hätte, d. h. wenn

$$pf = \lambda f$$

gelten würde, so wäre

$$\begin{aligned}((pq - qp)f, f) &= (pqf, f) - (qpf, f) = (qf, pf) - (qpf, f) = \\ &= (qf, \lambda f) - (q\lambda f, f) = \lambda\left[(qf, f) - (qf, f)\right] = 0,\end{aligned} \tag{2}$$

wo doch im Sinne der Vertauschungsrelation

$$((pq - qp)f, f) = \left(\frac{\hbar}{i} I f, f\right) = \frac{\hbar}{i}(f, f) = \frac{\hbar}{i} \neq 0 \tag{3}$$

ist.

---

[1] Die Operatoren, die der Vertauschungsrelation genügen, wurden von mehreren Autoren ([3], [4], [5]) untersucht, die hier behandelten Probleme wurden aber von ihnen nicht berührt.

[2] Falls es für den Operator A eine Zerlegung der Einheit gibt :

$$A = \int \lambda \, dE(\lambda),$$

so betrachten wir das Eigenwertproblem als im erweiterten Sinne lösbar. Den Stetigkeitspunkten der Zerlegung der Einheit $E(\lambda)$ kann kein Eigenelement zugeordnet werden ; wenn $E(\lambda)$ in $\lambda = \lambda_0$ nicht stetig ist, dann gibt es auch ein Eigenelement. (Dieses letztere stellt die im engeren Sinne gemeinte Lösbarkeit des Eigenwertproblems dar).

2. Für das Eigenwertproblem des Koordinatenoperators gibt es keine Lösung, sodass auch insbesondere die δ-Funktion keine Lösung ist (unabhängig davon, ob ihre Anwendung mathematisch begründet ist oder nicht). Stellte nämlich die δ-Funktion eine Eigenfunktion dar, so würde sich (da q durchwegs hermitisch ist), nachdem man in Gl. (2) δ anstatt f gesetzt und die auf p angewandte Berechnung für q unternommen hat, ein der Gl. (3) widersprechendes Resultat ergeben.

Die Lösungen der Differentialgleichung

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial f}{\partial q} = \lambda f$$

sind die fastperiodischen Funktionen

$$f(q) = e^{\frac{i}{\hbar}\lambda q}$$

Diese dürfen ebenso nicht als Eigenfunktionen des Impulsoperators betrachtet werden, wie die δ-Funktion nicht als Eigenfunktion des Koordinatenoperators aufgefasst werden konnte.[3]

Im Falle des in einen Kasten geschlossenen Teilchens ergibt sich für das Eigenwertproblem des Impulsoperators im (separablen) Hilbertraum die Lösung:

$$f_k = \frac{1}{\sqrt{b-a}} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\lambda_k q},$$

wo

$$\lambda_k = \frac{\hbar}{b-a}\left(k + \frac{\alpha}{2\pi}\right), \quad k = 0, \pm 1 \pm 2, \dots \quad 0 \leqslant \alpha \leqslant 2\pi$$

ist. Die Vertauschungsrelation ist also hier dennoch erfüllt, jedoch so, dass p für das Funktionenpaar f_k, $q f_k$ nicht hermitisch ist.[4] Es erscheint also aus diesem Grunde als zweckmässig, auf jene strenge Forderung, wonach die

---

[3] Von dem Gesichtspunkte der Quantenmechanik werden also die mit der δ-»Funktion« verknüpften Schwierigkeiten nicht einmal durch die Distributionstheorie behoben.

[4] Die Schwierigkeit, dass f nicht normierbar ist, wird so vermieden, dass wir in (2) und (3) für

$$((pq-qp)f, f), \quad \|f\| = 1$$

den Ausdruck

$$\lim_{\substack{b \to +\infty \\ a \to -\infty}} \frac{\int_a^b (pq - q\overline{p)} f f \, dq}{\int_a^b f \bar{f} \, dq}$$

setzen.

Operatoren der Quantenmechanik für ein jedes in ihrem Definitionsbereich liegende Elementenpaar f, g hermitisch sein sollen, zu verzichten und nur darauf zu bestehen, dass die Hermitizität für die Funktionenpaare der Form f, f erfüllt wird; dies ist hinreichend, da sowieso nur die Ausdrücke der Form (Rf, f) eine unmittelbare physikalische Bedeutung haben.

3. Es sei nun der gemeinsame Definitions-, bzw. Hermitizitätsbereich sämtlicher Operatoren der Quantenmechanik betrachtet. In (1) wurde die Bedingung für die Hermitizität von p gezeigt. Setzt man in (1) $p^n f$ für f und $q p^n f$ für g, so ergibt sich

$$(p\,p^n f, q\,p^n f) - (p^n f, p\,q\,p^n f) = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^{2n+1} [b\,|\overset{(n)}{f}(b)|^2 - a\,|\overset{(n)}{f}(a)|^2] = 0,$$

das heisst

$$\left|\frac{\overset{(n)}{f}(b)}{\overset{(n)}{f}(a)}\right|^2 = \frac{a}{b}; \tag{4}$$

dies stellt also die Bedingung für die Hermitizität von p für das Funktionenpaar $p^n f$, $q p^n f$ dar. Stellt man andererseits die Bedingung, dass p auch für das Funktionenpaar $p^n f$, $p^n f$ hermitisch sei:

$$(p p^n f, p^n f) - (p^n f, p p^n f) = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^{2n+1} [|\overset{(n)}{f}(b)|^2 - |\overset{(n)}{f}(a)|^2]$$

so ist

$$\left|\frac{\overset{(n)}{f}(b)}{\overset{(n)}{f}(a)}\right|^2 = 1. \tag{5}$$

Man gerät somit in Widerspruch mit (4), welcher nur dann beseitigt wird, wenn

$$\overset{(n)}{f}(b) = \overset{(n)}{f}(a) = 0, \quad n = 0, \pm 1, 2, \ldots \tag{6}$$

Dies wäre gleichbedeutend damit, dass die Zustandsfunktionen der Quantenmechanik in den Endpunkten ihres Definitionsbereiches nicht analytisch sein können. Widrigenfalls müsste ein »Ausschlussprinzip« gelten, im Sinne dessen die Hermitizitätsforderung der Form $(Rf, g) = (f, Rg)$ verletzt wird. Dies unterstützt unsere am Ende des Punktes 2 angeführte Betrachtung.

4. Auch im Zusammenhange mit der Ableitung der Unbestimmtheitsrelation bedarf das im Punkt 2 erwähnte Resultat einer Überlegung. Es wird

nämlich, wie bekannt, für die Ableitung der Unschärferelation die SCHWARTZsche Ungleichung

$$|(f,g)|^2 \leq \|f\|^2\,\|g\|^2 \tag{7}$$

auf die Funktionen $f = (A - \overline{A})\,\varphi$, $g = (B - \overline{B})\,\varphi$ angewandt[5] [2]. Damit wird der erste Faktor des Produktes auf der rechten Seiten von (7)

$$\|f\|^2 = \|(A - \overline{A})\,\varphi\|^2 = ((A - \overline{A})\,\varphi, (A - \overline{A})\,\varphi).$$

Dies stimmt nur dann mit der (in der Unbestimmtheitsrelation vorkommenden) Streuung $\overline{\Delta A^2} \equiv ((A - \overline{A})^2\,\varphi, \varphi)$ überein, wenn der Operator A (und zugleich $A - \overline{A}$) für das Funktionenpaar $(A - \overline{A})\,\varphi, \varphi$ hermitisch ist. Entsprechendes gilt auch für den Operator B. In diesem Falle geht (7) in die Beziehung

$$\overline{\Delta A^2}\cdot\overline{\Delta B^2} \geqslant |(A - \overline{A})\,\varphi, (B - \overline{B})\,\varphi)|^2$$

über, welche mit $A = p$, $B = q$ die bekannte HEISENBERGsche Unbestimmtheitsrelation

$$\overline{\Delta p^2}\cdot\overline{\Delta q} \geqslant |((p - \overline{p})\,\varphi, (q - \overline{q})\,\varphi)|^2 \tag{8}$$

liefert. Es erhellt aus dem Obengesagten, dass die Gültigkeit der Unbestimmtheitsrelation auch vom Zustand φ des betrachteten physikalischen Systems abhängig ist. Nehmen wir diese Herleitung von (8) an, so folgt hieraus notwendigerweise, dass insofern die Funktion φ als Eigenzustand von q betrachtet wird, diese im Eigenzustand in die nichtssagende Identität $0 = 0$ übergeht. In der Tat, die Streuung für den Eigenzustand ist im allgemeinen $= 0$, und selbst wenn der Operator hermitisch ist (was für q ohne weiteres zutrifft), so wird die rechte Seite wegen (2) Null sein. Die SCHRÖDINGERsche Ableitung der Unbestimmtheitsrelation und ihre übliche Deutung stehen also im Widerspruch mit unserer Aussage am Ende des Punktes 2, indem sie die »heterogene« Hermitizität (also die Hermitizität für die beiden Funktionen der Form f, g) als Forderung enthalten.

5. Man gerät gleichfalls in Widerspruch mit dieser Forderung in Bezug auf den Impulsoperator eines in einen Kasten eingeschlossenen Teilchens, obwohl hier der Operator p^2 auch Eigenzustände aufweist, die mit p nicht simultan sind; dies bedeutet soviel, dass p^2 und p, obwohl sie vertauschbare Operatoren besitzen, nicht gleichzeitig messbar sind. Es ist wohl möglich eine Eigenfunktion f für p^2 herzuleiten, für welche (1) bei beliebigen Werten von g gültig ist, für welche nämlich $f(b) = f(a) = 0$ ist. Ein solches f kann jedoch

---

[5] Den Operator p^2 kann man beliebig auch kinetischen Energieoperator nennen, da die Multiplikation mit der Konstante $\frac{1}{2m}$ das Resultat in seinen wesentlichen Zügen nicht beeinflusst.

keine Eigenfunktion von p sein; die Eigenfunktionen von q sind nämlich von der Form

$$f(q) = c \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\lambda q},$$

und sie werden nirgends zu Null. Es ist ferner ersichtlich, dass während p^2 zusammen mit seinem q-fachen eine in den Hermitizitätsbereich von p fallende Eigenfunktion besitzt, eine solche für p nicht existiert; wenn nun in Impulseigenzuständen dennoch eine Vertauschungsrelation[6] zwischen p und q besteht, so kann dies nur von der Verletzung der »heterogenen« Hermitizitätsforderung herrühren.

Der Hermitizitätsbereich der quantenmechanischen Operatoren muss übrigens ein solcher sein, dass wenn

$$(R\,\varphi, \varphi) = (\varphi, R\,\varphi)$$

ist,

$$(R\,\varphi', \varphi') = (\varphi', R\,\varphi')$$

auch für das Element

$$\varphi' = \frac{\sum_k (\varphi_{\lambda_k}, \varphi)\,\varphi_{\lambda_k}}{\sqrt{\sum_k |(\varphi_{\lambda_k}, \varphi)|^2}},$$

welches sich nach der Messung irgendeines Eigenwertes λ_k des Operators R des entarteten Punktspektrums ergibt, gültig sei. Dies bedeutet im allgemeinen eine weitere Beschränkung für die φ_{λ_k}.

6. Die von NEUMANN entwickelten Grundlagen der Quantenmechanik gestatten es nicht, z. B. den Radialimpuls p_r als eine quantenmechanische Grösse zu betrachten.[7] Der ihm zugeordnete Operator $\frac{\partial}{\partial r}$ ist nämlich auf einer Halbgeraden definiert und besitzt daher keine Zerlegung der Einheit [1]. Hieraus zog PAULI den Schluss, dass man von der Forderung der Hypermaximalität Abstand nehmen muss [6]. Unseres Erachtens wäre jedoch p_r ein Hypermaximaloperator zuzuordnen, dessen Eigenwerte den möglichen Werten des Radialimpulses gleich sind; widrigenfalls könnte nämlich von keiner Wahrscheinlichkeitsverteilung, sondern nur von einem Erwartungswert

---

[6] Diese Terminologie ist natürlich so zu verstehen, dass die Gültigkeit der Beziehung

$$((pq - qp)\,\varphi_k, \varphi_k) = \frac{\hbar}{i}\,(\varphi_k, \varphi_k)$$

vorausgesetzt wird.

[7] Siehe [1] S. 116–117.

von p_r die Rede sein. Es ist jedoch möglich, dass ein derartiges verkürztes Wahrscheinlichkeitsschema begründet sein mag.

7. In Bezug auf das Problem der Separabilität sei folgendes bemerkt. Die Gleichung

$$R\varphi = \lambda\varphi \tag{9}$$

kann, falls R ein Operator im *separablen* Hilbertraum ist, kein kontinuierliches Spektrum haben. Betrachtet man z. B. das Wasserstoffatom, so kann man bezüglich des Energieoperators nicht behaupten, dass sich für $E < 0$ ein diskretes und für $E > 0$ ein kontinuierliches Spektrum ergibt. Dies ist nur erzielbar, wenn man vom separablen Hilbertraum auf den nichtseparablen übergeht. Gemäss der heutigen Betrachtungsweise der Quantenmechanik wird für die Lösung der Eigenwertprobleme die folgende Methode angewandt: Es gilt vor allem die Lösungen der Gleichung im separablen Hilbertraum zu finden, und wenn es solche gibt, diese als physikalisch mögliche Zustände zu behalten. Wenn es aber keine Lösung gibt, so wird R als Operator im nichtseparablen Hilbertraum betrachtet. Dieses Vorgehen ist allerdings nicht folgerichtig, da sich im nichtseparablen Hilbertraum stets eine Lösung finden lässt, selbst wenn eine solche auch im separablen Hilbertraum existiert.

Der folgerichtige Aufbau der Quantenmechanik ist nach unserer Meinung nur auf die Weise möglich, dass man sich — dem Vorschlag von Neumann folgend — auf die »homogen«-hermitischen Operatoren des separablen Hilbertraumes beschränkt. Dies gilt nur für die prinzipiellen Grundlagen: als Annäherung (als idealer Grenzfall) dürfen im Hinblick auf berechnungstechnische Vereinfachungen von Fall zu Fall auch andere Operatoren angenommen werden.

LITERATUR

1. J. von Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Springer Verlag, Berlin, 1932.
2. E. Schrödinger, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss., **19**, 1, 1930.
3. K. Lánczos, Z. Phys., **35**, 812, 1926.
4. M. Born—P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. Springer Verlag, Berlin, 1930.
5. J. von Neumann, Math. Ann., **104**, 570, 1931.
6. W. Pauli, Handbuch d. Phys. XXIV/1.
7. E. Wigner, Z. Phys., **133**, 101, 1952.

О КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИ ВОЗМОЖНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ

ДЬ. ФАИ, И. ФЕНЕШ и Р. ТЭРЕШ

Резюме

В современной практике квантовой механики функции состояния и операторы принято рассматривать попеременно как элементы и операторы отделимого и неотделимого Гильбертовых пространств. Целью настоящей работы является обратить внимание на противоречия, вытекающие из данного рассмотрения, а также и на необходимость более точной интерпретации понятия эрмитичности.

H—He CYCLE IN THE EVOLUTION OF MASSIVE STARS

By

J. S. Cheng

HUA-DONG NORMAL UNIVERSITY, SHANGHAI, CHINA

(Presented by L. Detre. — Received 17. XI. 1958)

In the last evolutionary stage of certain massive stars, there occurs, at the temperature of 4×10^9 —5×10^9 °K, a chain of nuclear reactions by means of which He nuclei regenerated by the dissociation of heavier elements are disintegrated into free nucleons. The most probable nuclear reaction chain, as indicated by calculations, is as follows : $He^4(\alpha, p)\, Li^7$, $Li^7\, (\alpha, 2\alpha)\, H^3$, $H^3(p, n)\, He^3$, $He^3(\beta^-)H^3$, $H^3(t, 2n)\, He^4$. The net result of the reaction chain is the equation, $He^4(2\beta^-)\, 4n$ with an energy absorption of 29.2 MeV per He nucleus disintegrated. The nuclear process is so rapid at the temperature and density considered that the star undergoes simultaneously a catastrophic collapse and a gigantic explosion during which the nuclear process is completed and the neutrons are expelled out and decay spontaneously into protons.

The regeneration of hydrogen in the last evolutionary stage of massive stars is regarded as having astrophysical significance. It appears that supernovae are mainly initiated by this process. The abundance of hydrogen in the gases ejected by dense stars, the most abundant distribution of hydrogen in the universe among all elements, etc. may be explained on this basis.

1. Introduction

The nuclear reactions occurring in the different evolutionary stages of the stars with masses greater than Chandrasekhar's limits after the exhaustion of hydrogen have become a problem of much controversy. Salpeter [1] (1952), Öpik [2] (1951), Cameron [3] (1954, 1955), Fowler, Burbidge and Burbidge [4] (1955), Marion and Fowler [5] (1957), Hoyle [6] (1954, 1955) etc., have made different contributions to this branch of science. These contributions together with those of Bethe [7] (1939), Weizsäcker [8] (1938), etc., may be summarized in the following scheme :

$$H \rightarrow He \rightarrow C,\ Ne,\ O \rightarrow \text{Heavier Elements} \rightarrow He.$$

That is to say, the bulk of hydrogen in a massive star is consumed and converted into heavier elements and helium without appearing again in the whole evolutionary path of the star. By this scheme, it may be noticed that the distribution of elements in the universe would change steadily in such a way that the abundance of hydrogen decreases and those of helium and heavier elements increase.

The aim of this paper is to point out that there is a chain of nuclear reactions that follows immediately after the dissociation of heavier elements at the temperature of 4×10^9 — 5×10^9° K, namely, the disintegration of He nuclei into free nucleons. In other words, the bulk of free nucleons (protons) converted into helium and heavier nuclei in stars of mass, for example, $1 \cdot 5\ M_{\odot}$, $3\ M_{\odot}$ or larger may be regenerated in the final stage of evolution of the stars. The whole reaction scheme may be represented as follows :

$$\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{He} \rightarrow \mathrm{C, N, O} \rightarrow \text{Heavier Elements} \rightarrow \mathrm{He} \rightarrow n \rightarrow \mathrm{H}.$$

This viewpoint was first suggested in a qualitative way in 1954 [9] and quantitative considerations were made in 1956 [10], [11]. The main purpose of the present paper is to clarify certain aspects of the nuclear reactions involved in the disintegration of helium, with the object of establishing a new mechanism or chain of reactions, which is considered the most probable.

2. Formulae employed

The formulae employed in the calculation of probability and rate of thermonuclear reactions involved in the disintegration of helium nuclei are as follows :

For exoergic or slightly endoergic thermonuclear reactions, the formula due to Christy and Latter [12], Hall and Fowler [13] and Salpeter [14] is employed, which may be represented in the form :

$$p = 1.61 \times 10^{62} \left[\varrho \varkappa_1 \varkappa_2/(A_1 + A_2)\right] S \left(A_1^2 z_1 z_2\right)^{-1} \tau^2 e^{-\tau}, \tag{1}$$

$$\lambda = m_H (A_2/\varkappa_2)\, p = P \varrho \varkappa, \tag{2}$$

$$\lambda = 2.69 \times 10^{38} (\varrho \varkappa_1)\, S \left[A_2/(A_1 + A_2)\right] \left(A_1^2 Z_1 Z_2\right)^{-1} \tau^2 e^{-\tau}, \tag{3}$$

$$\tau = 4248 \left[Z_1^2 Z_2^2 A_1 A_2)/(A_1 + A_2)\right]^{\frac{1}{3}} T^{-\frac{1}{3}}, \tag{4}$$

$$S = \sigma(E)\, E\, (1 + A_1/A_2) \exp\left(4 \pi^2 e^2 Z_1 Z_2/hv\right), \tag{5}$$

where ϱ is the density, $\varkappa_1$ and $\varkappa_2$ are the concentrations by weight of two types of reacting nuclei, A_1 and A_2 their atomic weights, $Z_1 e$ and $Z_2 e$ their charges, σ is the cross-section in cm², S the cross-sectional factor in erg-cm², v the relative velocity, T the temperature in °K, and λ the rate of thermonuclear reactions.

For strongly endoergic thermonuclear reactions, the equation given above is unapplicable, and the following formula [10], [11] is employed :

$$\begin{aligned} p = 2 \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varrho \varkappa_1 \varkappa_2}{m_1 m_2} \left(\frac{m_2/m_1}{m_1 + m_2}\right)^{\frac{1}{2}} S \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\mathbf{E}^3}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} \\ \left[\left(\frac{4\mathbf{E}^3}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} - kT\right]^{-1} \exp\left\{-\frac{\mathbf{E}}{kT} - \left(\frac{E_0}{\mathbf{E}}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} \end{aligned} \tag{6}$$

$$E_0 = 8\pi^4 m_1 m_2 Z_1^2 Z_2^2 e^4/[h^2(m_1 + m_2)], \tag{7}$$

$$S = \sigma(E) E (1 + m_1/m_2) \exp(E_0/E)^{\frac{1}{2}}, \tag{8}$$

where m_1 and m_2 are masses of the reacting nuclei, E is the relative kinetic energy and $\mathbf{E}$ the threshold energy.

If the value of $(E_0/\mathbf{E})^{\frac{1}{2}}$ is negligible compared to that of $\mathbf{E}/kT$, equation (6) may be simplified to an approximate one, that is

$$p = 2\left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varrho \varkappa_1 \varkappa_2}{m_1 m_2} \left(\frac{m_2/m_1}{m_1 + m_2}\right)^{\frac{1}{2}} S \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{E}}{kT}\right). \tag{9}$$

Substituting the relations $m_1 = m_H A_1$ and $m_2 = m_H A_2$ into the above equations, and changing p into λ, we have for the rate of strongly endoergic thermonuclear reactions the equation :

$$\lambda = 7.39 \times 10^{35} (\varrho \varkappa_1) \left(\frac{A_1^{-3} A_2}{A_1 + A_2}\right)^{\frac{1}{2}} S \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\mathbf{E}^3}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\left[\left(\frac{4\mathbf{E}^3}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} - kT\right]^{-1} \exp\left\{-\frac{\mathbf{E}}{kT} - \left(\frac{E_0}{\mathbf{E}}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}, \tag{10}$$

$$E_0 = 1.58 \times 10^{-6} [A_1 A_2/(A_1 + A_2)] Z_1^2 Z_2^2 \text{ ergs}. \tag{11}$$

For strongly endoergic reactions between very light nuclei,

$$\lambda = 7.39 \times 10^{35} (\varrho \varkappa_1) \left(\frac{A_1^{-3} A_2}{A_1 + A_2}\right)^{\frac{1}{2}} S \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{E}}{kT}\right). \tag{12}$$

The threshold energy of the endoergic thermonuclear reaction is calculated as follows :

Consider the thermonuclear reaction

$$X + \varkappa \rightarrow Y + y. \tag{13}$$

By conservation of momentum, we have :

$$m_x V_x - M_X V_X - m_y V_y \cos\theta = M_Y V_Y \cos\varnothing, \tag{14a}$$

$$m_y V_y \sin\theta = M_Y V_Y \sin\varnothing. \tag{14b}$$

Squaring and adding (14a) and (14b) and replacing $\frac{1}{2} m_\varkappa V_\varkappa^2$, $\frac{1}{2} M_X V_X^2$ etc. by E_x, E_X etc., we have

$$m_\varkappa E_\varkappa + M_X E_X - 2\sqrt{m_\varkappa E_\varkappa \cdot M_X E_X} + m_y E_y$$

$$+ 2\left(\sqrt{M_X E_X} - \sqrt{m_\varkappa E_\varkappa}\right)\sqrt{m_y E_y} \cos\theta = M_Y E_Y. \tag{15}$$

The law of conservation of energy requires:

$$Q = E_Y + E_y - E_x - E_X. \tag{16}$$

From (15) and (16) we get

$$\begin{aligned}(m_y + M_Y)\,E_y + 2\left(\sqrt{M_X E_X} - \sqrt{m_x E_x}\right)\sqrt{m_y E_y}\,\cos\theta \\ + (m_x - M_Y)\,E_x + (M_X - M_Y)\,E_X - 2\sqrt{m_x E_x M_X E_X} - M_Y\,Q = 0.\end{aligned} \tag{17}$$

Solving for $E_y^{\frac{1}{2}}$, we have

$$\begin{aligned}E_y^{\frac{1}{2}} = \frac{\left(\sqrt{m_x E_x} - \sqrt{M_X E_X}\right)\sqrt{m_y}}{M_Y + m_y}\cos\theta \pm \left\{\left(\frac{m_y\cos^2\theta}{M_Y + m_y} - 1\right)\frac{\left(\sqrt{m_x E_x} - \sqrt{M_X E_X}\right)^2}{M_Y + m_y}\right. \\ \left. + \frac{M_Y(E_x + E_X + Q)}{M_Y + m_y}\right\}^{\frac{1}{2}}.\end{aligned} \tag{18}$$

For the threshold energy we obtain

$$(E_x + E_X) + \left(\frac{m_Y\cos^2\theta}{M_Y + m_y} - 1\right)\left(\frac{\sqrt{m_x E_x} - \sqrt{M_X E_X}}{\sqrt{M_Y}}\right)^2 = -Q \tag{19}$$

where $E_x = E_X = \mathbf{E}$ is the threshold energy.

3. Nuclear reactions in the late evolutionary stage of massive stars

It has been pointed out that during the gravitational contraction after the exhaustion of hydrogen of a star of mass greater than 1.44 $M_\odot$, such as 1.5 $M_\odot$, 3 $M_\odot$ or larger, the central temperature varies inversely as the radius [15], [1]:

$$T \propto R^{-1}, \tag{20a}$$

$$T \propto \varrho_m^{\frac{1}{3}} \tag{20b}$$

or, more precisely [9],

$$T = \left(\frac{9CK}{80\pi\sigma}\right)^{\frac{1}{4}}\frac{\sqrt{M}}{R} = 33.49\,M^{\frac{1}{2}}\,R^{-1}, \tag{21a}$$

$$T = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{12}}\left(\frac{3CK}{20\sigma}\right)^{\frac{1}{4}} M^{\frac{1}{6}}\,\varrho_m^{\frac{1}{3}} = 53.98\,M^{\frac{1}{6}}\,\varrho_m^{\frac{1}{3}}, \tag{21b}$$

where K is the gravitational constant, σ the Stefan—Boltzmann constant, M the mass of the star in grams, ϱ_m the mean density in g/cm³.

At the temperature of 2×10^8 °K, C^{12}, O^{16} and Ne^{20} are formed by means of SALPETER—ÖPIK's reactions [1], [2] of He capture. As He nuclei are exhausted in the central region, contraction proceeds again and the temperature raises to $\sim10^9$ °K, at which the reactions $C^{12} - C^{12}$ etc., take place, producing Mg^{24} and other heavier elements.

It was shown recently by MARION and FOWLER [5] that the reaction $Ne^{20}\,(p,\,\gamma)\,Na^{21}\,(\beta^+)\,Ne^{21}$, being slower than the C—N cycle, cannot proceed appreciably in the presence of C and N. Therefore, the reaction $Ne^{21}\,(a,\,n)$ Mg^{24} as a neutron source for heavy elements synthesis is not probable in this case. Yet, the synthesis of heavier elements may proceed in the way indicated in the preceding paragraph.

As soon as the central temperature rises to $\sim5\times10^9$ °K, all the elements synthesized from He nuclei in the preceding evolutionary stages dissociate again into He nuclei, as pointed out by HOYLE [6].

The present author pointed out that at $T = 4\times10^9 \sim 5\times10^9$ °K all nuclei including He are unstable. The He nuclei produced by the dissociation of heavier elements are disintegrated promptly into free neutrons. On this occasion the star undergoes a gravitational collapse and, simultaneously, a gigantic explosion through which an amount of material comparable to the sun mass is ejected out of the star. The gaseous material ejected consists of free neutrons and various atomic nuclei. The free neutrons decay spontaneously into protons.

The discussion is as follows : At the temperature given above, the nuclear reactions in competition are the three $a - a$ reactions :

$$\mathrm{He}^4_2 + \mathrm{He}^4_2 \rightarrow \mathrm{Be}^8_4 + \gamma, \qquad (22$$

$$\mathrm{He}^4_2 + \mathrm{He}^4_2 \rightarrow \mathrm{Li}^7_3 + \mathrm{H}^1_1, \qquad (23)$$

$$\mathrm{He}^4_2 + \mathrm{He}^4_2 \rightarrow \mathrm{Be}^7_4 + n^1_0. \qquad (24)$$

Reactions (23) and (24) are strongly endoergic. Their threshold energies may be easily calculated from equation (19) by substituting the equations $m_x = M_X = m$ and $E_X = E_x = \mathbf{E}$. They are found to be $\mathbf{E} = -\dfrac{Q}{2}$.

Table 1

Reactions	Q (MeV)	$\mathbf{E} = -Q/2$ (MeV)	S (erg cm²)	E_0 (MeV) (ergs)
$\mathrm{He}^4_4 + \mathrm{He}^4_2 \rightarrow \mathrm{Be}^8_4 + \gamma$	-0.10	....	7×10^{-43}	31.68 5.0×10^{-5}
$\mathrm{He}^4_2 + \mathrm{He}^4_2 \rightarrow \mathrm{Li}^7_3 + \mathrm{H}^1_1$	-17.33	8.66	2×10^{-30}	31.68 5.0×10^{-5}
$\mathrm{He}^4_2 + \mathrm{He}^4_2 \rightarrow \mathrm{Be}^7_4 + n^1_0$	-18.88	9.44	2×10^{-30}	31.68 5.0×10^{-5}

The value of S given in Table 1 for the reaction $He^4(\alpha, \gamma)Be^8$ is taken from **Bethe's** value of width Γ(eV) [7] by conversion. Employing this value of S, we get from equation (3) the expression for the rate of the reaction,

$$\lambda = 1.47 \times 10^{-6} (\varrho \varkappa_{\mathrm{He}}) \left(\frac{13\,500}{T^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \exp \left(- 13\,500/T^{\frac{1}{3}} \right). \tag{25}$$

The S value of $He^4(\alpha, p)\,Li^7$ is estimated by comparing with the reaction $He^3(He^3, 2p)He^4$. The latter reaction has a value of S equal to four times the value for the reaction $H^3\,(t, 2\,n)He^4$, which has been determined in the energy range 100 — 500 kev to be [16], [14]

$$S = (5.1 \pm 2.4) \times 10^{-31}\,\mathrm{erg\,cm^2}. \tag{26}$$

Therefore, the value of S for the (α, p) reaction is estimated to be $(2.0 \pm 1.0) \times \times 10^{-30}$ erg-cm³. Employing the value 2×10^{-30} erg-cm², we have from equation (10) the rate expression

$$\lambda = 8.26 \times 10^{11} (\varrho \varkappa_{\mathrm{He}}) \left(\frac{1}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- 1.009 \times 10^{11}/T \right) \left(1 - \frac{T}{1.05 \times 10^{11}} \right)^{-1}. \tag{27}$$

Equation (27) holds at $T < 10^{11}$ °K.

Assuming that the reaction $He^4(\alpha,n)Be^7$ has the same value of S as $He^4(\alpha, p)Li^7$, we have for the rate of the reaction the following expression:

$$\lambda = 1.78 \times 10^{12} (\varrho \varkappa_{\mathrm{He}}) \left(\frac{1}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- 1.094 \times 10^{11}/T \right) \left(1 - \frac{T}{1.20 \times 10^{11}} \right)^{-1}. \tag{28}$$

Table 2

Reactions	$\lambda\ (\mathrm{sec}^{-1})/\varrho\varkappa_{\mathrm{He}}$			
	$T = 2 \times 10^9$ °K	$T = 3 \times 10^9$ °K	$T = 4 \times 10^9$ °K	$T = 5 \times 10^9$ °K
$He_2^4 + He_2^4 \rightarrow Be_4^8 + \gamma$	3.8×10^{-9}	1.1×10^{-8}	2.2×10^{-8}	3.4×10^{-8}
$He_2^4 + He_2^4 \rightarrow Li_3^7 + H_1^1$	2.3×10^{-15}	3.8×10^{-8}	1.5×10^{-4}	2.1×10^{-2}
$He_2^4 + He_2^4 \rightarrow Be_4^7 + n_0^1$	7.1×10^{-17}	4.9×10^{-9}	3.8×10^{-5}	8.2×10^{-3}

Rates at various temperatures are shown in Table 2. It is observed that at $T = 4 \times 10^9 \sim 5 \times 10^9$ °K the reaction (α, p) is faster than (α, γ) by a factor of $10^4 \sim 10^6$ and is several times faster than (α, n). Hence, at this range of temperature, (α, p) is the most probable reaction at the $\alpha - \alpha$ collisions and the syntheses of heavier elements by He captures are thus prevented.

The succeeding, competing reactions are the following :

$$Li_3^7 + He_2^4 \rightarrow 2He_2^4 + H_1^3, \tag{29}$$

$$Li_3^7 + He_2^4 \rightarrow B_5^{10} + n_0^1, \tag{30}$$

$$Li_3^7 + H_1^1 \rightarrow He_2^4 + He_2^4, \tag{31}$$

$$Li_3^7 + H_1^1 \rightarrow Be_4^8 + \gamma, \tag{32}$$

$$Li_3^7 + H_1^1 \rightarrow Be_4^7 + n_0^1. \tag{33}$$

Table 3

Reactions	Q (MeV)	$\mathbf{E} \cong -Q/2$ (MeV)	S (erg-cm^2)	E_0 (ergs)
$Li_3^7 + He_2^4 \rightarrow 2He_2^4 + H_1^3$	-2.46	1.23	$\sim 20^{-28}$	1.5×10^{-5}
$Li_3^7 + He_2^4 \rightarrow B_5^{10} + n_0^1$	-2.76	1.39	$\sim 10^{-28}$	1.5×10^{-5}
$Li_3^7 + H_1^1 \rightarrow He_2^4 + He_2^4$	17.34	....	2×10^{-31}	1.3×10^{-5}
$Li_3^7 + H_1^1 \rightarrow Be_4^8 + \gamma$	17.4	....	$\sim 10^{-35}$	1.3×10^{-5}
$Li_3^7 + H_1^1 \rightarrow Be_4^7 + n_0^1$	-1.63	0.81	$\sim 10^{-31}$	1.3×10^{-5}

Note : The value of $\mathbf{E}$ is calculated from the approximate relation $-Q \cong EX + E_X = 2\,\mathbf{E}$.

The cross section of $Li^7(p, \alpha)\,He^4$ has been measured by PHILLIPS and SAWYER [17] at proton energies of 40 — 250 keV, indicating that S is constant in this range of energies and has a value equal to

$$S = (1.9 \pm 0.8) \times 10^{-31} \text{ erg cm}^2. \tag{34}$$

All the other values of S listed in the Table are estimated values. Employing these values of S, we have the following rate expressions :

$$\lambda = 3.99 \times 10^{13} (\varrho \varkappa_{\mathrm{He}}) \left(\frac{1}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-1.427 \times 10^{10}/T\right) \left(1 - \frac{T}{1.0 \times 10^{10}}\right)^{-1} \tag{35}$$

for reaction (29).

$$\lambda = 1.57 \times 10^{7} (\varrho \varkappa_{\mathrm{H}}) \left(\frac{8450}{T^{\frac{1}{3}}}\right)^{2} \exp\left(-8450/T^{\frac{1}{3}}\right) \tag{36}$$

for reaction (31).

$$\lambda = 2.65 \times 10^{11} (\varrho \varkappa_{\mathrm{H}}) \left(\frac{1}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-9.39 \times 10^{9}/T\right) \left(1 - \frac{T}{5.5 \times 10^{9}}\right)^{-1} \tag{37}$$

for reaction (33) at $T < 5 \times 10^9$ °K.

Since reaction (30), being reversible [18], [11], cannot consume Li^7, it need not be considered in the competition. The most probable reaction that consumes Li^7 is reaction (29), the dissociation of Li^7 nuclei under the bombardment of α particles, as shown in Table 4. The photodisintegration $Li^7(\gamma, t)He^4$ is also very probable at the temperatures considered.

Table 4

Reactions	λ (sec $^{-1}$)*/$\varrho\varkappa$ He	
	$T = 4\times10^9$ °K	$T = 5\times10^9$ °K
$Li_3^7 + He_2^4 \rightarrow 2He_2^4 + H_1^3$	2.8×10^7	6.6×10^7
$Li_3^7 + H_1^1 \rightarrow He_2^4 + He_2^4$	9.0×10^0	1.1×10^2
$Li_3^7 + H_2^1 \rightarrow Be_4^8 + \gamma$	8.6×10^{-2}	1.3×10^0
$Li_3^7 + H_1^1 \rightarrow Be_4^7 + n_0^1$	8.6×10^0	1.5×10^2

* where $\varkappa_H$ is changed into $\varkappa_H$.

In a nuclear mixture of $H^1 + H^3 + He^4$ the following reactions are possible :

$$H_1^3 + H_1^1 \rightarrow He_2^4 + \gamma, \tag{38}$$

$$H_1^3 + H_1^1 \rightarrow He_2^3 + n_0^1 \tag{39}$$

$$H_1^3 + H_1^3 \rightarrow He_2^4 + 2n_0^1, \tag{40}$$

$$H_1^1 + H_1^1 \rightarrow H_1^2 + e_{-1}^0 + \nu, \qquad 1)$$

$$H_1^3 + He_2^4 \rightarrow Li_3^7 + \gamma, \tag{42}$$

$$H_1^1 + He_2^4 \rightarrow H_1^2 + He_2^3. \tag{43}$$

Their rates may be calculated as follows : The S value of $H^3(p, \gamma)He^4$ may be obtained by comparing with the reaction $H^2(p, \gamma)He^3$, whose cross-sectional factor is found to be [19]

$$S = (1.9 \pm 0.6) \times 10^{-37} \text{ erg-cm}^2. \tag{44}$$

Employing the value of 2×10^{-37} erg-cm^2, we get for the rate of the reaction $H^3(p, \gamma)He^4$ the following equation

$$\lambda = 40.35\,(\varrho\varkappa_H)\left(\frac{3859}{T^{\frac{1}{3}}}\right)^2 \exp\left(-\,3859/T^{\frac{1}{3}}\right). \tag{45}$$

The S value of $H^3(p, n)\,He^3$ is estimated from the value for $H^3\,(t, 2n)\,He^4$. These two reactions should have the same cross section. Yet, the difference in atomic weights of nuclei (1) of the two reactions makes the value of $S_{H:(p\,n)} = 0.6\,S_{H:(t,2n)} = 3\times10^{-31}$ erg-cm^2. It may also be estimated from the reaction $H^2(d, n)He^3$ whose total cross-sectional factor measured at the energy range of 25 — 150 keV is [20]

$$S = (3.4 \pm 0.8) \times 10^{-31}\,\text{erg cm}^2. \tag{46}$$

Similarly, $S_{H^2(p,n')} = 0.6\,S_{H^2(d\,n')} = 2\times10^{-31}$ erg-cm². Hence the value of $S_{H^3(p,n)}$ lies between $2\times10^{-31} \sim 3\times10^{-31}$ erg-cm². Although the reaction $H^3(p, n)He^3$ is endoergic, its rate should be calculated by means of equation (3) at the temperatures considered. Hence we may obtain the rate from the relation

$$\lambda_{H^3}(p, n) = \lambda_{H^3}(p, \gamma) \left\{ \frac{S_{H^3\,(p,n)}}{S_{H^3\,(p,\gamma)}} \right\}, \tag{47}$$

where $\lambda_{H^3}(p, n)$ and $\lambda_{H^3}(p, \gamma)$ refer to the rates at the same temperature.

Taking the S value of $H^3(t, 2n)He^4$ to be 5×10^{-31} erg-cm², we have for the rate of the reaction the equation

$$\lambda = 7.47 \times 10^6\,(\varrho \varkappa_{H^3}) \left(\frac{4863}{T^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \exp\left(-\,4863/T^{\frac{1}{3}}\right). \tag{48}$$

The rate of proton-proton reaction is given by the equation due to Aller [21]:

$$\lambda = 3.84 \times 10^{-17}\,(\varrho \varkappa_{H}) \left(\frac{3380}{T^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \exp\left(-\,3380/T^{\frac{1}{3}}\right). \tag{49}$$

According to Salpeter's formula [14], the rate of the reaction is about ten times higher. However, this reaction is the slowest one among the reactions we have considered.

Assuming the $H^3(\alpha, \gamma)Li^7$ reaction* to have an S value of the same order of magnitude as $H^3(p, \gamma)He^4$, we have for the rate of the reaction

$$\lambda = 0.3603\,(\varrho \varkappa_{He}) \left(\frac{8072}{T^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \exp\left(-\,8072/T^{\frac{1}{3}}\right). \tag{50}$$

Taking the value of S for the endoergic reaction $H^1 + He^4 \rightarrow H^2 + H^3 - 18.33$ MeV to be of the same order of magnitude as $H^3(p, n)He^3$, we have from (10)

$$\lambda = 3.493 \times 10^{12}\,(\varrho \varkappa_{He}) \left(\frac{1}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\,1.062 \times 10^{11}/T\right). \tag{51}$$

---

*The S value of $H^2(\alpha, \gamma)Li^6$ from conversion of Bethe's calculated value of width is $\sim10^{-36}$ erg-cm². The reaction $H^3(\alpha, \gamma)Li^7$ may also be taken to have this value of S.

Table 5

Reactions	Q (MeV)	$E \cong -Q/2$ (MeV)	S erg-cm^2	λ (sec^{-1})$/\varrho x_{He}$	
				$T = 4\times10^9$ °K	$T = 5\times10^9$ °K
$H_1^3 + H_1^1 \rightarrow He_2^4 + \gamma$	$+19.8$	....	2×10^{-37}	2.7×10^{-2}	
$H_1^3 + H_1^1 \rightarrow He_2^3 + n_0^1$	$-$ 0,76	....	3×10^{-31}	3.5×10^1	$4\times2\times10^2$
$H_1^3 + H_1^3 \rightarrow He_2^4 + 2n$	$+11.3$	....	5×10^{-31}	1.9×10^1	$2\times3\times10^2$
$H_1^1 + H_1^1 \rightarrow H_1^2 + e_{-1}^0 + \nu$	0.42	....		2.7×10^{-11}	
$H_1^3 + He_2^4 \rightarrow Li_3^7 + \gamma$	12.5	....	$\sim10^{-37}$	5.8×10^{-2}	7.2×10^{-2}
$H_1^1 + He_2^4 \rightarrow H_1^2 + He_2^3$	-18.33	9.16	$\sim10^{-31}$	1.6×10^{-4}	2.9×10^{-2}

From Table 5 we see that $H^3(p, n)He^3$ is the most probable reaction. The reaction of He^3 has been studied by various authors. According to SALPETER [14], the inverse β decay is the most probable at very high densities :

$$He_2^3 + e_{-1}^0 \rightarrow H_1^3 + \nu. \tag{52}$$

It may be faster than $He^3(He^3, 2p)He^4$ at these densities. The tritons formed in reaction (52) react at once according to the equation $H^3(t, 2n)He^4$, which has a rate of the same order of magnitude as $H^3(p, n)He^3$.

In conclusion, we have a chain of nuclear reactions which proceeds very rapidly at the conditions of temperature and density considered. This reaction chain may be written as follows :*

$$\begin{array}{l}
He_2^4 + He_2^4 \rightarrow Li_3^7 + H_1^1, \\
Li_3^7 + He_2^4 \rightarrow 2He_2^4 + H_1^3 \\
H_1^3 + H_1^1 \rightarrow He_2^3 + n_0^1, \\
He_2^3 + e_{-1}^0 \rightarrow H_1^3 + \nu. \\
H_1^3 + H_1^3 \rightarrow He_2^4 + 2n_0^1, \\
\hline
He_2^4 + 2e_{-1}^0 \rightarrow 4n_0^1 + 2\nu.
\end{array} \tag{53}$$

$$\sum Q = -29.2 \text{ MeV}$$

The slowest or the rate-determining reaction of the chain is the $\alpha - \alpha$ reaction, whose mean reaction times are given in Table 6, taking $\varrho x_{H^3} = 10^8$.

Table 6

T, °K	4×10^9	5×10^9
t_m, sec.	6.7×10^{-5}	4.8×10^{-7}

---

*Or, slightly less probably, $He^4(\alpha\, p)Li^7$, $Li^7(\alpha, 2\alpha)H^3$, $H^3(t, 2n)He^4$, with a net result of $He^4 \rightarrow 2p + 2n$. The protons cannot form H^2, because the latter nuclei are unstable at the high temperatures and dissociate in the manner : $H_1^2 + He_2^4 \rightarrow H_1^1 + n_0^1 + He_2^4$.

Consider the two-step nuclear process :

$$\text{Heavier Elements} \xrightarrow{(1)} \text{Helium Nuclei} \xrightarrow{(2)} \text{Neutrons}. \tag{54}$$

We notice that both steps are highly endoergic in energy and very rapid in speed. Step (1) is completed in about a second as estimated by HOYLE [6]. Step (2) is far more rapid in speed than step (1). The energy absorbed in step (2) per He nucleus disintegrated is also much greater than that in step (1) for each He nucleus produced.

Due to the rapid proceeding of the nuclear processes that are strongly endoergic, the star undergoes a sudden collapse within about a second. The gravitational energy liberated is so great that nearly all of the nuclei in the central region are disintegrated into free neutrons. The gravitational energy is given by the formula [22], [23]

$$\Delta U = \frac{3}{2}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} KM^{\frac{5}{3}}\left(\varrho_2^{\frac{1}{3}} - \varrho_1^{\frac{1}{3}}\right), \tag{55}$$

where ϱ_1 is the initial mean density ($\sim 10^7$ g/cm^3), ϱ_2 the final mean density whose theoretical limiting value is infinity (∞).

The catastrophic collapse is expected to produce a gigantic explosion of the star. In this process the neutrons may be expelled and decay spontaneously into protons

$$\begin{gathered} n_0^1 \rightarrow \mathrm{H}_1^1 + e_{-1}^0 + \nu, \\ Q = 0.78\,\mathrm{MeV}. \end{gathered} \tag{48}$$

Therefore, finally, four protons and two electrons are produced per He nucleus disintegrated, the resultant reaction being represented by the equation :

$$\begin{gathered} \mathrm{He}_2^4 \rightarrow 4\mathrm{H}_1^1 + 2e_{-1}^0 + 6\nu, \\ \sum Q = -26.7\,\mathrm{MeV}. \end{gathered} \tag{39'}$$

4. Astrophysical evidences and stellar evolution

The H—He cycle accompanied by the evolution of the massive stars may be represented graphically by Fig. 1. According to this Figure the following astrophysical phenomena may be easily explained in terms of the H—He cycle. The phenomena may, therefore, be taken as the astrophysical evidences of this cycle.

(1) The gas ejected by a dense star contains a bulk of hydrogen. This phenomenon may be explained to have its origin from this mode of formation

Heavier Elements → Helium Nuclei → Neutrons → Protons,

which has taken place in the period of catastrophic collapse and explosion of the mother star. Supernovae of Type II are, perhaps, the result of such catastrophes. The explosion serves to rid the star of sufficient material to bring its mass below CHANDRASEKHAR's limit. The stellar remnant left behind after the explosion is expected to proceed to the white-dwarf state.

(2) White dwarf stars contain hydrogen from observations of

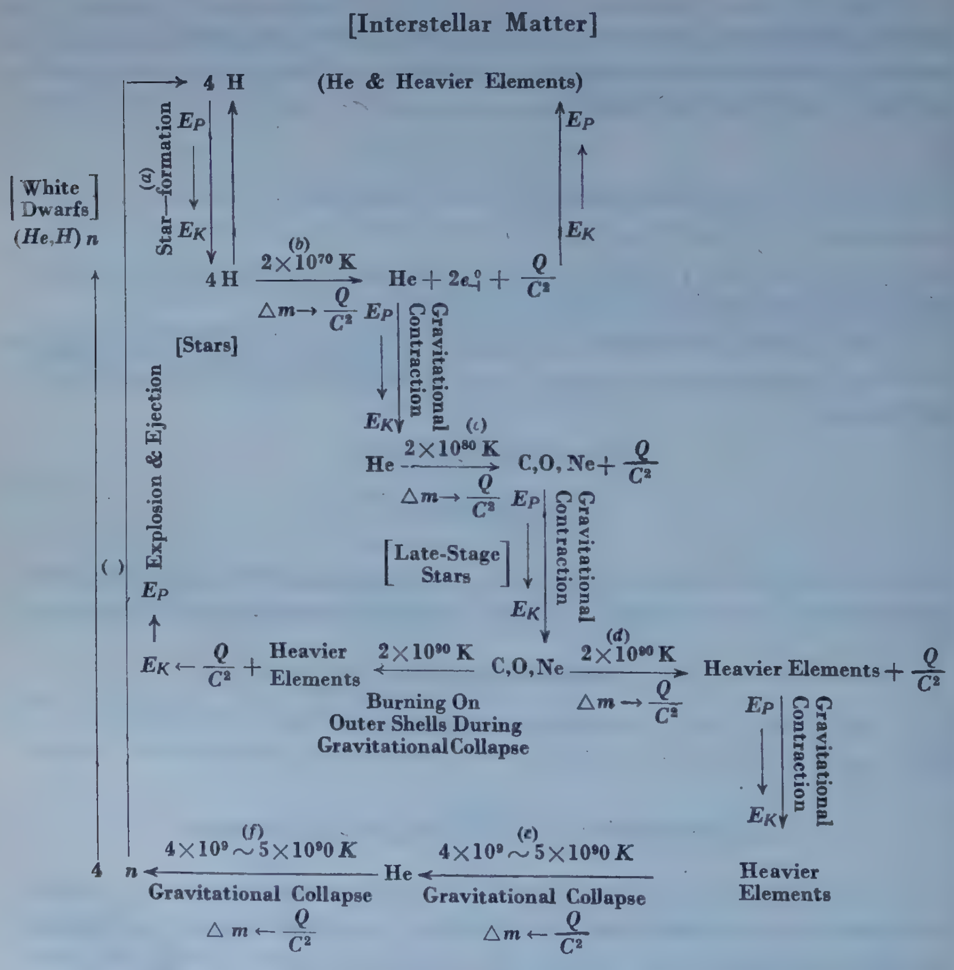


Fig. 1. H—He cycle and stellar evolution. (a), (b), (c), (d) and (e) are due to AMBARCUMJAN [24], BETHE [7], SALPETER [1], ÖPIK [2], HOYLE [6] and others

their spectra. The presence of hydrogen in the interior of the dense stars is contradictory to the low values of observed luminosities, because the proton-proton reaction chain within the dense stars would generate so much energy as to make the stars to have luminosities much higher than the observed values. The hydrogen lines of their spectra are explained, according to the H—He cycle, as due to the formation of hydrogen by β-decay of free neutrons on the surface layer of the stars. The decay of free neutrons in the interior of the stars is improbable because of the high kinetic energy of the degenerate electron gas.

(3) The general distribution of elements in the universe is as follows: Hydrogen is the most abundant, helium less abundant and heavier elements are relatively rare in occurrence. This phenomenon is in harmony with the H—He cycle (see Fig. 1). Yet, according to the theories of SALPETER, HOYLE, FOWLER and others, the abundance of hydrogen in the universe would decrease, while helium and heavier elements would increase steadily in its stead, because according to these theories hydrogen is always consumed and converted into helium and heavier elements by the stars in their life-times. HOYLE etc., indeed, have supposed that the original material of the universe consisted almost wholly of pure hydrogen, the composition changed gradually as time went on, and at last it would become exhausted of hydrogen but there would be plenty of helium and heavier elements. This idea is contradictory to the observed fact, because in the infinitely long time of past existence of the universe hydrogen has not been exhausted but has remained the most abundant among the elements.

REFERENCES

1. E. E. SALPETER, Ap. J., **115**, 326, 1952.
2. E. J. ÖPIK, Proc. Roy. Irish Acad., (A) **54**, 49, 1951; Mem. Soc. Roy. Sci. Liege, **14**, 131, 1954.
3. A. G. W. CAMERON, Ap. J. **121**, 144, 1955.
4. W. A. FOWLER, G. R. BURBIGDE and E. M. BURBIDGE, Ap. J., **121**, 271, 1955.
5. J. B. MARION and W. A. FOWLER, Ap. J., **125**, 221, 1957.
6. F. HOYLE, Frontiers of Astronomy, William Heinemann Ltd., London, p. 210—217, 1955.
7. H. A. BETHE, Phys. Rev., **55**, 434, 1939.
8. C. WEIZSÄCKER, Phys. Zs., **39**, 633, 1938.
9. J. S. CHENG, On Scientific Conference of North-Eastern Normal University of China in 1954.
10. J. S. CHENG, J. Hua-Dong Normal University (in Chinese), **2**, 93, 1956.
11. ibid., **4**, 72, 1956.
12. R. F. CHRISTY and R. LATTER, Rev. Mod. Phys., **20**, 185, 1948.
13. R. N. HALL and W. A. FOWLER, Phys. Rev., **77**, 197, 1950.
14. E. E. SALPETER, Phys. Rev., **88**, 547, 1952.
15. G. GAMOW and C. L. CRITCHFIELD, Atomic Nucleus and Nuclear Energy Source, The Clarendon Press, Oxford, 1949; p. 300.
16. H. M. AGNEW et al., Phys. Rev., **84**, 862, 1951.
17. J. A. PHILLIPS and G. A. SAWYER, Los Alamos Report, 1578, 1953.
18. H. REMY, Treatise On Inorganic Chemistry, 1956, Vol. II., p. 564.
19. E. E. SALPETER, Phys. Rev., **97**, 1237, 1955.

20. W. R. Arnold et al., Phys. Rev., **93**, 483, 1954.
21. L. Aller, Ap. J., **111**, 173, 1950.
22. A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, Cambridge, The University, Press, 1930 ; p. 288.
23. F. Zwicky, Phys. Rev., **55**, 726, 1939.
24. В. А. Амбарцумян, Теоретическая Астрофизика, Государственное Издательство Технико-Теоретической Литературы, Москва-1952, § 29, 4.

ЦИКЛ Н-Не В ОБРАЗОВАНИИ ЗВЕЗД-ГИГАНТОВ

Й. С. ЧЕНГ

Резюме

На последней стадии образования некоторых звезд-гигантов большой массы при температуре $4.10^9 \sim 5.10^9$ °*к* наступает цепная ядерная реакция, в течение которой регенерированные диссоциацией более тяжелых элементов ядра Не распадаются на свободные нуклоны. По результатам вычислений наиболее вероятной является цепная ядерная реакция следующего типа :

$$He^4\,(\alpha, p)\,Li^7,\ Li^7\,(\alpha, 2\alpha)\,H^3,$$

$$H^3\,(p, n)\,He^3,\ He^3\,(\beta^-)\,H^3,\ H^3\,(t, 2n)\,He^4.$$

Чистым результатом цепи реакции является уравнение $He^4(2\beta^-)\,4n$ для яде Не распавшихся абсорпцией энергии в 29,2 MeV. При указанных температуре и плотности ядерный процесс является настолько быстрым, что звезда испытывает катастрофическое разрушение, сопровождающееся огромным взрывом, в течение которого ядерный процесс заканчивается, и однавременно выбрасываются нейтроны, которые спонтанно распадаются на протоны.

Регенерацию водорода на последней стадии образования звезд большой массы можно рассматривать как имеющее астрофизическое значение явление. Кажется вероятным, что данный процесс содействует началу образования суперновых. Наличие значительных количеств водорода в газах, выброшенных звездами большой плотности, подавляющая роль водорода в распределении встречающихся во вселенной всех элементов и т. д. — все это находит объяснение на этой основе.

ZUR BEGRÜNDUNG DER THERMODYNAMIK II

EXTREMALEIGENSCHAFTEN, GLEICHGEWICHT UND STABILITÄT, DAS PRINZIP VON LE CHÂTELIER—BRAUN, DER ZEITLICHE ABLAUF DER VORGÄNGE IN DER NÄHE DES GLEICHGEWICHTSZUSTANDES

Von

I. Fényes

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK, ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. F. Novobátzky — Eingegangen: 3. XII. 1958)

1. Grundlegende thermodynamische Begriffe und Zusammenhänge. Bezeichnungen. 2. »Geschlossene« und in ein »unendlich ausgedehntes« Medium (Reservoir) gebettete Systeme. — 3. Das Bestehen des Gleichgewichts als die notwendige Bedingung für die Existenz von Extremen. — 4. Weitere notwendige (beziehungsweise hinreichende) Bedingungen für diese Extremaleigenschaften. — 5. Das Prinzip von Le Châtelier—Braun. — 6. Stabiles und labiles Gleichgewicht. — 7. Zeitlicher Ablauf der thermodynamischen Vorgänge in der Umgebung des Gleichgewichtszustandes. — 8. Über die Kreuzeffekte. — 9. Zusammenfassung.

1. Dreierlei thermodynamische Grössen sind in der nachfolgenden Behandlung von grundlegender Bedeutung: die »Extensitäts-«, die »Intensitäts-« und die »Potentialgrössen«. Die Definition derselben ist die folgende: Sei die innere Energie E eine Funktion der Variablen $x_1, x_2, \ldots, x_n$ und sei

$$y_i = \frac{\partial E}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{1}$$

Falls die notwendige und hinreichende Bedingung des Gleichgewichts gerade die Homogenität in y_i ist, dann ist x_i der zu der i-ten Nahwirkung gehörende Extensitäts-, und y_i ist der entsprechende Intensitätsparameter [1], [2]. Die thermodynamischen Potentiale sind folgendermassen definiert:

$$F(t) = E - \sum_{i=t+1}^{n} y_i x_i = F(x_1, \ldots, x_t;\ y_{t+1}, \ldots, y_n), \tag{2}$$

$$F(n) = E(x_1, \ldots, x_n). \tag{3}$$

Berücksichtigen wir die Tatsache, dass die Reihenfolge der thermodynamischen Nahwirkungen beliebig geändert werden kann, so enthält der Ausdruck (2) alle möglichen Kombinationen. Vereinbarungsgemäss wird das Potential $F(t)$ immer als Funktion der in (2) angegebenen Variablen $x_1, \ldots, x_t; x_{t+1}, \ldots, y_n$ angenommen, der Buchstabe t bedeutet also in $F(t)$, dass in der Folge der unabhängigen Variablen bis zur t-ten Stelle Extensitätsgrössen, von der $(t+1)$-ten Stelle an nur Intensitätsgrössen stehen.

Weiterhin werden die aus (2) hergeleiteten inversen Ausdrücke für die Extensitätsgrössen x_i gebraucht. Da aber die x_i beliebige Extensitätsgrössen bedeuten können, wird es ohne Beschränkung der Allgemeinheit genügen, nur die Funktionen

$$x_1 = x_1(t) = x(F(t), x_2, x_3, \ldots, x_t; y_{t+1}, \ldots, y_n) \tag{4}$$

zu untersuchen. Dementsprechend nennen wir die so vorgeschriebene Wahl der unabhängigem Variablen das zu $F(t)$ beziehungsweise zu $x(t)$ gehörige kanonische Variablensystem.

In der folgenden Tabelle geben wir an, welche unabhängigen Variablen in den erwähnten Funktionen vorkommen, weiter enthält die Tabelle auch die partiellen Ableitungen erster Ordnung.

Potential $F(t)$	unabhängige Variable	x_1	x_2	$\ldots$	x_t	y_{t+1}	$\ldots$	y_n
		a_1	a_2	$\ldots$	a_t	Y_{t+1}	$\ldots$	Y_n
	Differentialquotient	y_1	y_2	$\ldots$	y_t	$-x_{t+1}$	$\ldots$	$-x_n$
		Y_1	Y_2	$\ldots$	Y_t	$-a_{t+1}$	$\ldots$	$-a_n$
Extensitätsgrössen $x(t)$	unabhängige Variable	$F(t)$	x_2	$\ldots$	x_t	y_{t+1}	$\ldots$	y_n
		a_1	a_2	$\ldots$	a_t	Y_{t+1}	$\ldots$	Y_n
	Differentialquotient	$1/y_1$	$-y_2/y_1$	$\ldots$	$-y_t/y_1$	$\frac{X_{t+1}}{y_1}$	$\ldots$	$\frac{x_n}{y_1}$
		X_1	X_2	$\ldots$	X_t	—	—	—
Allgemeine Bezeichnung ψ	unabhängige Variable	A_1	A_2	$\ldots$	A_t	A_{t+1}	$\ldots$	A_n
	Differentialquotient	η_1	η_2	$\ldots$	η_t	η_{t+1}	$\ldots$	η_n

Falls es nicht nötig ist, $F(t)$ und $x(t)$ voneinander zu unterscheiden, benützen wir die in der letzten Zeile angeführten Bezeichnungen. Da es im weiteren zweckmässig sein wird, solche Skalen anzuwenden, deren Nullpunkte sich auf den Gleichgewichtszustand beziehen, haben wir in der Tabelle auch die diesbezüglichen Bezeichnungen angeführt. Es ist üblich, die Grössen Y_i, X_i als Kräfte zu bezeichnen.[1]

Wir kommen auf die Definition dieser Kräfte noch zurück.

---

[1] Wir werden hier über die in der Literatur gebräuchlichen Kraftbegriffe hinausgehend mehrere Kräftearten einführen. Dass dies wirklich notwendig ist, werden wir im Folgenden sehen. Bezüglich der bis jetzt gebrauchten Kräftearten weisen wir auf die Monographie von S. R. DE GROOT [3] hin.

Die Differentialquotienten zweiter Ordnung der erwähnten Funktionen bilden symmetrische, quadratische Matrizen :

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial A_i} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial A_i \partial A_k} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial A_k \partial A_i} = \frac{\partial \eta_i}{\partial A_k}. \tag{5}$$

Bei der Bildung der zu verschiedenen $F(t)$ und $x(t)$ gehörenden Matrixelemente in (5) ist aus der Tabelle sofort ersichtlich, welche Grössen η_i (bei vorgeschriebener Wahl der unabhängigen Variablen) nach welchen Variabeln differenziert werden.

Wir wollen noch die folgenden Bezeichnungen festlegen :

in Bezug auf $F(t)$: $\frac{\partial \eta_k}{\partial x_i} = \gamma_{ik}(t)$,

in Bezug auf $x(t)$: $-\frac{\partial \eta_k}{\partial x_i} = g_{ik}(t)$. (6)

Also zum Beispiel

$$\gamma_{1t}(t) = \gamma_{t1}(t) = \frac{\partial y_1}{\partial x_t} = \frac{\partial y_t}{\partial x_1}, \qquad y_1 = y_1(x_1, \ldots, x_t;\ y_{t+1}, \ldots, y_n),$$

$$-g_{12}(t) = -g_{21}(t) = \frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{1}{y_1}\right) = \frac{\partial}{\partial F}\left(-\frac{y_2}{y_1}\right) \quad \text{usw.}$$

In unseren Untersuchungen beschäftigen wir uns mit Systemen von N Phasen, genauer mit aus N homogenen Einheiten bestehenden Systemen. Zur Bezeichnung der Phase benützen wir einen rechts oben angeführten Index. Zum Beispiel betreffend der j-ten Phase sind die (6) Matrixelemente :

$$\gamma^j_{ik}(t), \qquad g^j_{ik}(t) \quad \text{usw.}$$

Die innere Energie des Systems und alle Potentiale $F(t)$ sind additiv zusammengesetzt :

$$F(t) = \sum_{(j)} F^j(t), \qquad F(n) = E = \sum E^j. \tag{7}$$

2. Ein vollkommen sich selbst überlassenes, also von allen äusseren Einwirkungen freies, thermodynamisches System gibt es nicht. Hier betrachten wir zwei besonders wichtige statische Bedingungen.

Wir nennen ein System bezüglich der zu $F(t)$ gehörigen unabhängigen Variablen »geschlossen«, wenn

$$\begin{gathered}\sum_j x_i^j = x_i = \text{const.}, \qquad i = 1, 2, \ldots, t \\ y_i^j = y_i^N = \text{const}, \quad i = t+1, \ldots, N; \quad j = 1, 2, \ldots, N-1.\end{gathered} \tag{8}$$

Hinsichtlich der zu x_1 gehörigen Variablen ist das System »geschlossen«, wenn

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{(j)} F^j = F = \text{const}, \\ &\sum_{(j)} x_i^j = x_i = \text{const}, \qquad 1 < i \leq t \\ &y_i^j = y_i^N = \text{const}, \quad i = t+1, \ldots, n; \quad j = 1, 2, \ldots, N-1.\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Im Falle von Systemen, die *in eine »unendlich grosse Umgebung« gebettet* sind, soll als N-te Phase die Umgebung betrachtet werden. Da der Intensitätsparameter der Umgebung bestimmt ist, folgt

$$\gamma_{ik}^N(t) = 0, \; g_{ik}^N(t) = 0, \quad i, k = 1, 2, \ldots, t, \tag{10}$$

wobei natürlich die Bedingungen (8) bzw. (9) ebenfalls gültig sind.

3. *Die notwendige und hinreichende Bedingung des Gleichgewichts ist die Gleichheit der entsprechenden Intensitätsparameter :*

$$y_i^1 = y_i^2 = \ldots = y_i^N, \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{11}$$

Es ist einfach einzusehen, sowohl für »geschlossene« wie für in eine »unendlich ausgedehnte Umgebung« gebettete Systeme, dass die notwendige und hinreichende Gleichgewichtsbedingung (11) gleichzeitig eine notwendige Bedingung dafür ist, dass sowohl die Extensitätsgrössen wie die thermodynamischen Potentiale Extremwerte besitzen. Kurz : *die thermodynamische Potentiale und die Extensitätsquantitäten können nur im Falle eines Gleichgewichts Extremwerte besitzen.*

Die Frage kann als Extremwertproblem mit Nebenbedingungen behandelt werden. Untersuchen wir das Verhalten des Potentials $F(t)$ in dem laut (8) definierten geschlossenen System.

Die notwendige Bedingung für die Existenz der Extremwerte ist :

$$\frac{\partial \Phi(t)}{\partial x_i^j} = \frac{\partial F^j}{\partial x_i^j} + \lambda_i = 0, \qquad \begin{aligned} i &= 1, 2, \ldots, t, \\ j &= 1, 2, \ldots, N, \end{aligned}$$

wo :

$$\Phi(t) = F(t) + \sum_{i=1}^{t} \lambda_r x_r = \sum_{j=1}^{N} \left\{ F^j(t) + \sum_{i=1}^{t} \lambda_r x_r^j \right\}$$

und laut der zweiten Zeile der Tabelle

$$\frac{\partial F^j(t)}{\partial x_i^j} = y_i^j.$$

Deshalb

$$y_i^j = -\lambda_i = \text{const}, \quad i = 1, 2, \ldots, \text{t} \quad (j = 1, 2, \ldots, N). \tag{12a}$$

Diese Ausdrücke und der zweite Teil von (8) liefern eben die Gleichgewichtsbedingungen (11).

Die Extremwerte der Extensitätsgrössen $x(t)$ können bei Bestehen der Bedingungen (9) dann existieren, wenn die nach den Variabeln F^j und x_i^j $(i = 2, 3, \ldots, t)$ genommenen Ableitungen des Ausdruckes

$$\Phi(t) = x(t) + \mu_F F(t) + \sum_{i=2}^{t} \lambda_r x_r = \sum_{j=1}^{N} \{x^j(t) + \mu_F F^j(t) + \sum_{r=2}^{t} \mu_r x_r^j\}$$

verschwinden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(t)}{\partial F^j} &= \frac{\partial x^j(t)}{\partial F^j} + \mu_F = 0, \\ \frac{\partial \Phi(t)}{\partial x_i^j} &= \frac{\partial x^j(t)}{\partial x_i^j} + \mu_i = 0, \end{aligned} \qquad \begin{aligned} i &= 2, 3, \ldots, t, \\ j &= 1, 2, \ldots, N, \end{aligned}$$

worin die Ausdrücke nach der vierten Reihe der Tabelle

$$\frac{\partial x^j(t)}{\partial F^j} = \frac{1}{y_1^j}, \quad \frac{\partial x^j(t)}{\partial x_i^j} = -\frac{y_i^j}{y_1^j},$$

also

$$\frac{1}{y_1^j} = -\mu_F \,\text{const}, \quad \frac{y_i}{y_1} = \mu_i = \text{const}, \quad i = 2, 3, \ldots, t. \tag{12b}$$

Diese Ausdrücke zusammen mit dem sich auf die $y_i, i = t + 1, \ldots, n$ beziehenden Teil von (9) liefern ebenfalls die Gleichgewichtsbedingungen (11).

4. Für die Untersuchung der weiteren (notwendigen bzw. hinreichenden) Bedingungen für die Existenz der Extrema seien die in Frage stehenden Funktionen in der Umgebung des Gleichgewichtszustandes in Reihen entwickelt. Bezeichnen wir die Werte des Gleichgewichtszustandes mit dem Index 0; für die Abweichungen vom Gleichgewichtszustande seien die früher eingeführten Bezeichnungen benutzt. Zum Beispiel: $x_i - x_{i0} = a_i$; usw. Es sei

besonders betont, dass die Ausdrücke für die allgemeinen Kräfte die folgenden sind:

$$\text{Bezüglich } F(t): \qquad y_i - y_{i0} = Y_i,$$

$$\text{bezüglich } x(t): \ \frac{1}{y_i} - \frac{1}{y_{i0}} = -X_1, \ \frac{y_i}{y_1} - \frac{y_{i0}}{y_{10}} = X_i, \ i \neq 1.$$

Werden also die Bezeichnungen der Tabelle angewandt, so sind die Bedingungen (8) und (9) folgenderweise zu schreiben:

$$\left.\begin{array}{l} \sum\limits_{j=1}^{N} a_i^j = 0, \ \sum\limits_{j=1}^{N} \alpha_i^j = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, t, \\ X_i^j = 0, \ i = t+1, \ldots, n, \ j = 1, 2, \ldots, N. \end{array}\right\} \qquad (13)$$

In Matrixschreibweise bezeichnen wir entsprechend die aus den Elementen

$$a_1^j, \ldots, a_t^j; \quad \alpha_1^j, \ldots, \alpha_t^j; \quad Y_1^j, \ldots, Y_t^j; \quad X_1^j, \ldots, X_t^j$$

gebildeten Spaltenmatrizen mit

$$a^j, \alpha^j, Y^j, X^j$$

und die Zeilenmatrizen mit

$$\tilde{a}^j, \tilde{\alpha}^j, \tilde{Y}^j, \tilde{X}^j.$$

Die transponierten Matrizen sind immer mit ~ bezeichnet. Die Bezeichnung der aus den Elementen $\gamma_{ik}^j(t)$ und $g_{ik}^j(t)$ gebildeten symmetrischen, quadratischen Matrix ist

$$\gamma^j(t) = \tilde{\gamma}^j(t), \ g^j(t) = \tilde{g}^j(t).$$

In zweiter Näherung ist die Abweichung der zu untersuchenden Funktionen von den Gleichgewichtswerten bei Bestehen der Bedingungen (13) gegeben durch:

$$[F(t) - F(t)_0] = [\Delta F(t)] = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{l=1}^{N-1} \tilde{a}^l (\delta_{jl} \gamma^j(t) + \gamma^N(t)) a^j =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \tilde{a}^j (\gamma^j(t) + \gamma^N(t)) a^j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{l=1}^{N-1} \tilde{a}^l (1 - \delta_{jl}) \gamma^N(t) a^j, \qquad (14)$$

$$[x(t) - x(t)_0] = [\Delta x(t)] = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{l=1}^{N-1} \tilde{\alpha}^l (\delta_{jl} g^j(t) + g^N(t) \alpha^j =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \tilde{\alpha}^l (g^j(t) + g^N(t)) \alpha^j - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{l=1}^{N-1} \tilde{\alpha}^l (1 - \delta_{il}) \gamma^N(t) \alpha^j. \qquad (15)$$

Ist das System in eine unendliche Umgebung gebettet [siehe die Bedingungen (10)], so haben wir

$$[F(t) - F(t)_0] = [\Delta F(t)] = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N-1} \tilde{a}^j \gamma^j a^j = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N-1} \tilde{Y}^j a^j = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N-1} \tilde{a}^j Y^j, \quad (16)$$

$$[x(t) - x(t)_0] = [\Delta x(t)] = -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N-1} \tilde{a}^j g^j(t)\, a^j = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N=1} \tilde{X}^j a^j = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N-1} \tilde{a}^j X^j, \quad (17)$$

wo $\tilde{a}^j \gamma^j a^j$, $\tilde{X}^j a^j$ usw. skalare Produkte darstellen, weiter sind die allgemeinen Kräfte in dieser Näherung gegeben durch :

$$\begin{aligned} Y^j(t) &= \gamma^j(t)\, a^j, & \tilde{Y}^j &= \tilde{a}^j \gamma^j(t), \\ X^j &= -g^j(t)\, a^j, & \tilde{X}^j &= -\tilde{a}^j g^j(t). \end{aligned} \quad (18)$$

Die Existenz und die Art der Extremwerte der in Rede stehenden Funktionen wird durch die folgenden Kriterien geregelt.

a) $\Delta\varphi$ ist positiv definit bzw. semidefinit: im ersten Fall hat φ ein Minimum, im zweiten (semidefinit) hat φ entweder ein Minimum oder keinen Extremwert. Im Gleichgewichtssystem ist also

$$\Delta\varphi \geqq 0 \quad (19)$$

($\Delta\varphi$ ist nicht negativ) die notwendige aber nicht hinreichende Bedingung der Existenz des Minimums.

b) $\Delta\varphi$ ist negativ definit bzw. negativ semidefinit. φ hat ein Maximum bzw. hat ein Maximum oder keinen Extremwert. Also

$$\Delta\varphi \geqq 0 \quad (20)$$

($\Delta\varphi$ ist nicht positiv) ist die notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für das Maximum.[2]

c) Ist $\Delta\varphi$ indefinit, so existiert kein Extremwert.

Berücksichtigt man die bekannten Bedingungen der Definität der quadratischen Formen, so ist für ein geschlossenes System die notwendige Bedingung der Existenz eines Maximums von φ, dass die Determinanten

$$\begin{aligned} &|\gamma^j(t) + \gamma^N(t)|, \\ &|-g^j(t) - g^N(t)|, \end{aligned} \qquad j = 1, 2, \ldots, N \quad (21)$$

---

[2] $\Delta\varphi \geq 0$ bedeutet also, dass $\Delta\varphi$ entweder positiv definit oder positiv semidefinit ist. Ähnlicherweise bedeutet $\Delta\varphi \leq 0$ jedweden negativ definiten und negativ semidefiniten Fall. In der Literatur ist die Rolle der semidefiniten Fälle nicht genügend klargestellt. Deswegen haben wir es für nötig gehalten, diese Frage zu betonen.

und ihre geradzahligen Hauptminoren positiv, die ungeradzahligen hingegen negativ seien; wobei die Hauptminoren, deren Ordnungszahlen eine bestimmte Zahl überschreiten, gleich Null sein dürfen (semidefinitiver Fall). Falls ein Minimum existiert, so modifiziert sich die obige Bedingung dahin, dass alle nichtverschwindenden Determinanten positiv sind. Die zu untersuchenden Determinanten sind konkret die folgenden Jacobi-Determinanten:

$$|\gamma^j(t)+\gamma^N(t)| = \frac{\partial\,(y_1^j+y_1^N,\ldots,\,y_t^j+y_t^N)}{\partial\,(x_1^j+x_1^N,\ldots,\,x_t^j+x_t^N)}, \tag{22}$$

$$|-g^j(t)-g^N(t)| = \frac{\partial\left(-\dfrac{1}{y_1^j}-\dfrac{1}{y_1^N},\ldots,\dfrac{y_t^j}{y^j}+\dfrac{y_t^N}{y_1^N}\right)}{\partial\,(x_1^j+x_1^N,\ldots,x_t^j+x_t^N)}, \tag{23}$$

$$j=1,\ldots,N$$

und deren Hauptminoren.

Im Falle eines Systems, das in eine unendlich ausgedehnte Umgebung gebettet ist, müssen anstatt (21) die Determinanten

$$|\gamma^j(t)|,\quad |-g^j(t)|$$

und ihre Hauptminoren mit den obigen identische Bedingungen erfüllen. In diesem Falle treten also anstatt (22) und (23) konkret die folgenden Jacobi-Determinanten auf:

$$|\gamma^j(t)| = \frac{\partial\,(y_1^j,\,y_2^j,\ldots,y_t^j)}{\partial\,(x_1^j,\,x_2^j,\ldots,x_t^j)}, \tag{24}$$

$$|-g^j(t)| = \frac{\partial\left(-\dfrac{1}{y_1^j},\dfrac{y_2^j}{y_1^j},\ldots,\dfrac{y_t^j}{y_1^j}\right)}{\partial\,(F^j,\,x_2^j,\ldots,\,x_t^j)}. \tag{25}$$

Die Untersuchung der Extremaleigenschaften wird üblicherweise auf die Fassung des zweiten Hauptsatzes aufgebaut, nach welcher die Entropie eines geschlossenen Systems im Gleichgewichte maximal ist. Im weiteren werden wir von diesem Brauch abweichen. Unser Verfahren wird durch die folgenden, unten bewiesenen Tatsachen begründet.

a) Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz des Entropiemaximums kann in geschlossener Form nicht angegeben werden, infolgedessen ist diese Behauptung in gewissen Fällen nichtssagend.

b) Der zweite Hauptsatz hat eine eindeutige, von der üblichen ein wenig abweichende Formulierung.

c) Zur Feststellung der verschiedenen notwendigen bzw. hinreichenden (bedauerlicherweise jedoch nicht notwendigen und hinreichenden) Bedingungen ist es am zweckmässigsten, von der Untersuchung der inneren Energie auszugehen.

Sei $t = n$, $F(t) = E$. Wir gehen von der Voraussetzung aus, dass die innere Energie eines geschlossenen System minimal ist.[3] Das bedeutet gemäss dem Vorhergehenden, dass die Jacobi-Determinanten (22) und (25) samt ihren Hauptminoren positiv sind (bei $t = n$), wobei die Determinanten von einer bestimmten Ordnungszahl ($r + 1$, wo $0 < r < n - 1$) angefangen gleich *Null* sein können.

Wir untersuchen nun, welche Feststellung bezüglich der Existenz und Art (Maximum bzw. Minimum) der Extrema von $F(t)$ und $x(t)$ gemacht werden kann.

Da die Determinanten (22) und (25) die gleiche Struktur haben, so genügt es, die Determinante

$$|\gamma| = \frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} \tag{27}$$

zu untersuchen.

Die Behandlung der Determinanten von höheren Ordnungszahlen ist jedoch noch immer schwerfällig, infolgedessen ist eine weitere Vereinfachung der Bedingungen nötig. Es ist ersichtlich, dass die Feststellung der Definität sich auf die Bestimmung des Vorzeichens gewisser gutdefinierter thermodynamischer Funktionen zurückführen lässt (statt n Determinanten n Ableitungen). Der Ausdruck (27) kann identisch folgendermassen umgeformt werden :

$$\frac{\partial(y_1, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, \ldots, x_n)} = \frac{\partial(y_1, \ldots, y_t, y_{t+1}, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, \ldots, x_t, y_{t+1}, \ldots, y_n)} \frac{\partial(x_1, \ldots, x_t, y_{t+1}, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, \ldots, x_t, x_{t+1}, \ldots, x_n)} .$$

Wenden wir diesen Vorgang sukzessiv von $t = 1$ bis $t = n$ an, so gewinnen wir die folgende Identität :

$$|\gamma(n)| = \frac{\partial(y_1, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, \ldots, x_n)} = \prod_{t=1}^{n} \frac{\partial(x_1, \ldots, x_{t-1}, y_t, y_{t+1}, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, \ldots, x_{t-1}, x_t, y_{t+1}, \ldots, y_n)} .$$

---

[3] Im Falle eines Systems, das in eine unendlich ausgedehnte Umgebung gebettet ist, handelt es sich laut dem Vorhergehenden um die innere Energie bzw. um andere Eigenschaften der Gesamtheit von System und Umgebung. Ist die Energie der Umgebung unendlich gross, so hat das Extremum eigentlich (rein mathematisch) keinen Sinn. Es sei bemerkt, dass die Bedingungen (10) nicht notwendigerweise bedeuten, dass die Werte des Potentials $F^N(t)$ unendlich gross sind.

Es sei auch bemerkt, dass in der Literatur die Unterscheidung zwischen Extremaleigenschaften geschlossener und in eine unendlich ausgedehnte Umgebung gebetteter Systeme nicht sehr sorgfältig durchgeführt wird, es wird zum Beispiel nicht betont, dass in dem einen Fall die Untersuchung der Determinanten (21), hingegen in dem anderen die der Determinanten (24) benötigt wird.

Werden die Faktoren ausgerechnet, so hat man

$$|\gamma(n)| = \prod_{t=1}^{n} \frac{\partial y_t(t)}{\partial x_t} = \prod_{t=1}^{n} \gamma_{tt}(t). \tag{28}$$

Es ist leicht ersichtlich, dass wir dadurch die quadratische Form ΔE bzw. die Matrix $\gamma(n)$ in eine diagonale Form transformiert haben.[4]

4. Es ist ein bemerkenswerter Umstand, dass die Elemente der diagonalen Matrix

$$\gamma'(n) = < \gamma_{ii}(i) >$$

der Reihe nach die entsprechenden Elemente der Matrix sind. Es ist auch sofort ersichtlich, dass

$$|\gamma(t)| = \prod_{i=1}^{t} \gamma_{ii}(i). \tag{29}$$

Dementsprechend entscheidet über den definiten Charakter jeder Matrix $\gamma(t)$ ($t = n$ ist auch möglich) das Vorzeichen der Ableitungen

$$\gamma_{ii}(i) = \frac{\partial y_i(i)}{\partial x_i}, \qquad i - 1, 2, \ldots, t. \tag{30}$$

ΔE ist dann und nur dann positiv definit, wenn

$$\gamma_{ii}(i) = \frac{\partial y_i(i)}{\partial x_i} > 0, \qquad i = 1, 2, \ldots, t, \tag{31}$$

d. h. der Ausdruck (31) ist die hinreichende Bedingung für die Existenz der Minima des Potentials $F(t)$.

Ist $\gamma(t)$ positiv semidefinit, so existiert ein Index r, so dass

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{ii}(i) &= 0, & 1 \leqslant i &< r, \\ \gamma_{ii}(i) &> 0, & r \leqslant i &\leqslant n. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

(32) ist die notwendige jedoch nicht hinreichende Bedingung für die Existenz der Maxima von $F(t)$. Es ist auch aus dem Gesagten ersichtlich, dass insofern ΔE negativ definit ist, alle $\gamma_{ii}(i) < 0$ semidefinit sind, wird hingegen ein negatives ΔE angenommen, so ist $\gamma_{ii}(i) = 0$ für $1 \leq i < r$ und $\gamma_{ii}(i) < 0$,

---

[4] Das ist natürlich nicht identisch mit der Hauptachsentransformation.

wenn $r \leq i \leq n$. Besteht aber keiner dieser Fälle, dann ist ΔE indefinit. (Mit dem Fall $\gamma_{ii}(i) = 0$ für jedes i befassen wir uns nicht, da er vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus nicht interessant ist.)

Laut dem Obigen ist das Verhältnis von $\gamma(n)$ und $\gamma(t)$ das folgende. Ist $\gamma(n)$ positiv (bzw. negativ) definit, dann sind alle $\gamma(t)$ positiv (bzw. negativ) definit. Offensichtlich kann dieselbe Folgerung aus der Definität von $\gamma(t_1)$ betreffend der Definität von $\gamma(t_2)$ gezogen werden, wenn $t_1 > t_2$. Ist ΔE semidefinit, dann is laut (32) $\gamma_{ii}(i) \neq 0$, $i = r, \ldots, n$. In diesem Falle kann ΔF auch nur semidefinit sein (und zwar gleicherweise mit ΔE positiv bzw. negativ, denn die Elemente der diagonalen Form von $\gamma(t)$ sind $\gamma_{ii}(i)$, $i = 1, 2, \ldots, t$). Ist $\gamma(n)$ in solchem Masse singulär, dass $n - t < r$ ist, so ist $\gamma(t)$ von nullter Ordnung. Umgekehrt kann man aber aus dem Verhalten von $\gamma(t)$ auf das Verhalten von $\gamma(n)$ (und ähnlicherweise von $\gamma(t_2)$ auf $\gamma(t_1)$) keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Das Verhalten von $\gamma(t)$ ist nämlich durch weniger, d. h. von t Bedingungen vorgeschrieben, so dass die weiteren, von diesen unabhängigen $n - t$ Bedingungen noch beliebig sein können. Mit Sicherheit kann nur behauptet werden, dass, insofern $\gamma(t)$ indefinit ist, auch $\gamma(n)$ indefinit sein wird. Ähnliche Relationen können auch für die Hauptminoren abgeleitet werden, also sind $|-g(t)|$ und $|\gamma(t)|$ gleichzeitig Null, bzw. im Falle $|\gamma(t)| > 0$ ist $|-g(t)|$ positiv, wenn von gerader, und negativ, wenn von ungerader Ordnung, sofern $y_1 > 0$. Aus der Existenz des Minimums der inneren Energie folgt also die Existenz des Maximums der Extensitätsparameter x, sofern die zu x gehörenden Intensitätsparameter y positiv sind. Dieser Fall besteht zum Beispiel im Falle der Entropie, d. h. wenn $x_1 = S$ und $y_1 = T$ ist. Da hingegen

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -p; \quad x_2 = V, \quad y_2 = -p,$$

ist das Volumen bei entsprechenden Bedingungen (Geschlossenheit, bzw. Einbettung in eine unendlich ausgedehnte Umgebung) im Gleichgewichtsfall minimal.

Es ist ersichtlich, dass das Gesetz des Entropiemaximums eines geschlossenen bzw. eines in eine sich ins Unendliche ausdehnende Umgebung gebetteten Systems auch dem untersuchten Problemkreis angehört. Wegen der gegenseitigen eindeutigen Abhängigkeit hätte man statt von der Annahme des Energieminimums auch von dem Entropiemaximum ausgehen können. Dieses Problem betreffend sollen noch einige Bemerkungen gemacht werden. Laut dem Obengesagten besitzt *die Entropie vom Gesichtspunkt der Extremaleigenschaften aus betrachtet keine ausgezeichnete Rolle, da alle Extensitätsparameter und Potentialfunktionen ihre Extremwerte annehmen, insofern die Entropie diese Eigenschaft besitzt.* So können wir zum Beispiel behaupten, dass der Wassergehalt eines geschlossenen Systems im Gleichgewichtsfall maximal ist.

In solchen Fällen bedeutet die »Geschlossenheit« unter anderem natürlich, dass der Wert der Entropie des Systems fixiert ist. Eine andere Bemerkung bezieht sich auf das Problem, warum es nicht genügt, sich mit dem »positiv definiten« Fall $\Delta E > 0$ zu beschäftigen. Falls die Intensitätsparameter $y_1, y_2, \ldots, y_n$ voneinander nicht alle unabhängig sind, so besteht das Kriterium der Abhängigkeit eben darin, dass ΔE semidefinit ist, d. h. die Abhängigkeit der Grössen y_i voneinander ist durch die Relation

$$\frac{\partial (y_1, \ldots, y_n)}{\partial (x_1, \ldots, x_n)} = 0$$

ausgedrückt. Dieser Fall besteht zum Beispiel im Falle des Photonengases, wenn der Druck eine Funktion der Temperatur ist. Um diese Fälle nicht aus unseren Betrachtungen auszuschliessen, beschäftigen wir uns mit dem Fall $\Delta E \leq 0$. ΔE kann aus verschiedenen Gründen semidefinit sein, sogar auch indefinit. Das labile Zustandsbereich des Van der Waalschen Gases bietet für diesen Fall ein Beispiel. Die wegen der *Abhängigkeit der Intensitätsparameter auftretende Semidefinität und die Semidefinität (sogar Indefinität), die wegen der Erscheinung der labilen Phase auftritt, sind physikalisch grundlegend verschieden.*

Eine weitere Bemerkung bezieht sich auf die Entropie des Universums. In diesem Fall enthält die Bedingung der Geschlossenheit auch die Konstanz des Volumens; *insofern wir also das Universum als endlich betrachten und die Existenz der Weltausdehnung akzeptieren, kann das Prinzip des Entropiemaximums nicht mehr angewendet werden.*

Endlich sei noch eine Bemerkung gemacht: die irregulären Fälle, die sich auf die Energie beziehen, sind irregulär auch die Entropie betreffend. Es folgt nämlich aus den Relationen, die zwischen den Extremaleigenschaften bestehen, dass, *insofern die innere Energie keine Minimumeigenschaft besitzt, dann das Prinzip des Entropiemaximums bezüglich des Systems auch ungültig ist.* Durch diesen Umstand wird eine bestimmte Modifizierung des zweiten Hauptsatzes notwendig. Damit befassen wir uns in Verbindung mit der Untersuchung der Stabilitätsbedingung.

5. Das Prinzip von LE CHÂTELIER—BRAUN ist die Folge der Tatsache, das $\Delta E \geq 0$ ist. Laut (32) ist aber $\Delta E \geq 0$ gleichwertig mit den folgenden Ungleichheiten:

$$\frac{\partial y_t (t)}{\partial x_t} = \gamma_{tt} (t) \geq 0, \quad t = 1, 2, \ldots, n. \tag{33}$$

Zum Beweis des LE CHÂTELIER—BRAUNschen Prinzips brauchen wir noch die folgende Identität:

$$\frac{\partial y_1(t)}{\partial x_1} = \frac{\partial y_t(t-1)}{\partial x_1} + \frac{\left(\dfrac{\partial y_t(t)}{\partial x_1}\right)^2}{\dfrac{\partial y_t(t)}{\partial x_t}}, \tag{34}$$

wo z. B.

$$y_1(t) = y_1(x_1 \ldots, x_t, y_{t+1} \ldots, y_n),$$

also bedeutet das Symbol t auch hier, dass bis zur t-ten unabhängigen Variable (einschliesslich t) Extensitätsgrössen, von der $t+1$-ten an aber Intensitätsgrössen vorkommen. Es ist ersichtlich, dass im Ausdruck (34) die Elemente der Matrizen $\gamma(t)$ stehen, also kann der Ausdruck (34) auch wie folgt aufgeschrieben werden :

$$\gamma_{11}(t) = \gamma_{11}(t-1) + \frac{\gamma_{t1}^2(t)}{\gamma_{tt}(t)}. \tag{35}$$

Da in der in (33) auftretenden Funktion

$$y_t(t) = y_t(x_1, x_2, \ldots, x_t, y_{t+1}, \ldots, y_n)$$

die Reihenfolge der Variablen vom Typus x und y beliebig umgeändert werden kann (nur die Zahl der Variablen von gegebenem Typus muss festgehalten werden), folgt aus (33), dass

$$\gamma_{ii}(t) \geq 0, \; i = 1, 2, \ldots, t. \tag{36}$$

Von den vier Matrixelementen (35) kommt das eine im Quadrat vor, die anderen drei Elemente sind aber laut (36) positiv, beziehungsweise bei gewissen Indices $i > r$ eventuell gleich Null. Auf diese Weise können wir auf Grund der Ausdrücke (35) und (36) die folgenden Ungleichheiten aufschreiben :

$$\gamma_{11}(n) \geq \gamma_{11}(n-1) \geq \cdots \geq \gamma_{11}(t) \geq \cdots \geq \gamma_{11}(1) \geq 0. \tag{37}$$

Laut dem Obigen kommt das Zeichen = dort vor, wo

$$\gamma_{t1}(t) = \gamma_{1t}(t).$$

Falls bezüglich irgendeines t

$$\gamma_{11}(t+1) \neq \gamma_{11}(t) = 0,$$

dann ist[5]

$$\gamma_{11}(n) \geq \gamma_{11}(n-1) \geq \ldots \geq \gamma_{11}(t+1) > \gamma_{11}(t) = \ldots = \gamma_{11}(1) = 0. \quad (38)$$

Da die Reihennumerierung der thermodynamischen Nahwirkungen bzw. der entsprechenden Extensitäts- und Intensitätsgrössen willkürlich ist, stellt der Ausdruck (38) eine ganz allgemeine, für jegliche Nahwirkung gültige Gesetzmässigkeit fest (nämlich die in Rede stehenden Variablenpaare x, y werden immer mit dem Index 1 versehen).

(38) werde mit dem absoluten Wert von a_1 multipliziert und die folgende Bezeichnung eingeführt :

$$Y_{11}(t) = \gamma_{11}(t)\, a_1. \quad (39)$$

(38) kann dann auch folgendermassen aufgeschrieben werden :[6]

$$|Y_{11}(n)| \geq |Y_{11}(n-1)| \geq \ldots \geq |Y_{11}(t+1)| > |Y_{11}(t)| = \ldots = |Y_{11}(1)| = 0. \quad (40)$$

Die Quantität $Y_{11}(t)$ hat den folgenden Sinn : Da

$$Y_1 = \sum_{(k)} \gamma_{1k}\, a_k ,$$

so kann die Quantität $\gamma_{1k}\, a_k$ als der auf die Änderung der x_k (auf α_k) fallende Teil der Kräfte Y_c betrachtet werden :

$$Y_{1k} = \gamma_{1k}\, a_k ; \ Y_1 = \sum_{k=1}^{n} Y_{1k}. \quad (41)$$

$Y_{11}(t)$ ist also jener Teil der Kraft $Y_1(t)$, der auf die Änderung des zugehörenden Extensitätsparameters fällt. Laut (40) ist diese Komponente umso grösser (die eventuelle Gleichheit auch zugelassen, je geringer die Zahl der Intensitätsparameter ist, deren Werte fixiert sind, bzw. desto kleiner, je mehr Intensitätsgrössen fixiert sind.

In der Reihe von Ungleichungen (40) können wir das LE CHÂTELIER—BRAUNsche Prinzip leicht erkennen. Das Prinzip ist hier in einer allgemeineren Form angegeben als üblich, ausserdem haben wir uns auch der Ausdruckweise der Thermodynamik irreversibler Vorgänge angepasst.

---

[5] Das Auftreten des Gleichheitszeichens ist also unabhängig davon, ob die Matrix γ definit oder semidefinit ist.

[6] Die Ungleichheitsreihe (40) kann natürlich auch so umgeschrieben werden, dass anstatt der Kraft Y_1 die Kraft X_1 darin vorkommt.

Endlich wollen wir darauf hinweisen, dass die folgende Relation, die wir durch die identische Umformung von (35) gewinnen, mehr enthält als die Ungleichheitsreihe (40):

$$|X_{11}(t)| = |X_{11}(t-1)| + \frac{|X_{t1}(t)||X_{1t}(t)|}{X_{tt}(t)} \tag{42}$$

Es ist nämlich aus (42) ersichtlich, um wie viel grösser $X_{11}(t)$ ist als $X_{11}(t-1)$.

Die übliche Interpretation des Le Châtelier—Braunschen Prinzips kann leicht auf die von uns abgeleitete allgemeine Form übertragen werden.[7] Die Ungleichheitsreihe (40) bzw. Relation (42) bedeutet, dass in einem in seinem Gleichgewicht gestörten System eine gewisse regulierende Tendenz zur Geltung kommt. Nämlich die zu verschiedenen Nahwirkungen gehörenden Intensitätsparameter bzw. Kräfte sind einander behilflich, das System in den Gleichgewichtszustand zurückzuführen.

Das Obengesagte ist unter Berücksichtigung der Abweichung zwischen den beiden Fällen gleichfalls gültig für geschlossene Systeme wie auch für Systeme, die in eine Umgebung gebettet sind.

Im Obigen haben wir gezeigt, dass das Prinzip von Le Châtelier—Braun eine notwendige Folge der Bedingung $\Delta E \geq 0$ ist. Da die Bedingung $\Delta E \geq 0$ gleichwertig ist z. B. mit jeder einzelnen Bedingung $\Delta x \geq 0$ (eventuell $\Delta x(t) \geq 0$), gelangen wir von diesen ausgehend ebenfalls zu dem Le Châtelier—Braunschen Prinzip.

6. Ein zu klärendes Problem ist auch der Zusammenhang zwischen dem Prinzip von Le Châtelier—Braun und der Stabilität des Gleichgewichts. Die Stabilität des Gleichgewichts bedeutet, dass die Kräfte X_i, die infolge der Störung in dem gestörten System auftreten (nämlich im Falle eines Gleichgewichtes $X_i = X_{i0} = 0$), nach Verlauf einer hinreichend langen Zeit gegen Null streben (Ausgleichstendenz, Bestreben nach Homogenität). Der zwischen den entsprechenden Intensitätsparametern bestehende Unterschied versucht nämlich, sich zu vermindern, und der Vorgang setzt sich fort, solange die thermische, barische usw. Homogenität nicht eingestellt ist.

Alle Forschungen, die das Problem der Stabilität im Rahmen der konventionellen Thermodynamik zu lösen versuchen, sind notwendigerweise unvollkommen, weil in der konventionellen Thermodynamik die »Bewegungsgleichung« des Vorganges $X_i \to 0$ $(t \to \infty)$ nicht enthalten ist.

Die Lösung wurde am besten von T. Ehrenfest—Afanassjewa und G. L. de Haas-Lorentz [2] angenähert, aber wie wir sehen werden, auch ihre Behandlung reicht nicht aus.

---

[7] In einer früheren Arbeit des Verfassers [4] ist eine der vorliegenden ähnliche, jedoch weniger allgemeine Behandlung des Le Châtelier—Braunschen Prinpzipes zu finden. Die dort angegebene Interpretation bezieht sich auch auf die Ungleichheitsreihe (40) dieser Arbeit, deswegen verweise ich bezüglich der ausführlichen Interpretation auf die erwähnte Arbeit.

Die erwähnten Autoren gehen davon aus, dass während des Ausgleichvorganges (die von uns angewandte Bezeichnung benutzend):

$$\operatorname{sign} a_i = \operatorname{sign} Y_{ii}(n). \tag{43}$$

Die Vorzeichenbeziehung (43) ist teils die Folge der Ausgleichstendenz, teils die Folge dessen, dass die innere Energie mit dem Absolutwert der Intensitätsparameter zusammen wächst bzw. abnimmt [2]. Laut (39) folgt wirklich aus (43), dass

$$\gamma_{ii}(n) \geq 0.$$

Dies ist aber einerseits eine zu strenge Beschränkung im Verhältnis zu (36), andererseits bezieht sie sich nur auf $t = n$, was hingegen wesentlich weniger sagt als (36). Endlich sei noch ein wesentlicher Gesichtspunkt erwähnt. Allein (36) erfordert nicht den Vorgang

$$a_i \to 0, \; X_i \to 0, \; t \to \infty. \tag{44}$$

(44) ist das Kriterium der Stabilität.

Ein thermodynamisches Gleichgewicht kann neutral genannt werden, wenn bei einem endlichen Wert von a_i, $Y_i = 0$. Ausführlicher ausgedrückt: das System ist gegenüber der Veränderung von x_i neutral, wenn

$$X_{ii} = \gamma_{ii} a_i = 0, \qquad a_i \neq 0, \tag{45}$$

das heisst

$$\gamma_{ii} = \frac{\partial y_i}{\partial x_i} = 0. \tag{46}$$

Das ist aber nur eine teilweise Neutralität. Absolut neutral wäre ein System, in welchem der Ausdruck (46) für jedes i gültig ist:

$$\gamma_{11} = \gamma_{22} = \ldots = \gamma_{nn} = 0 \qquad \text{(absolut neutral).} \tag{47}$$

Die Gleichung (47) würde laut (10) bedeuten, dass die in Rede stehende Phase »unendlich ausgedehnt« ist. In solchen Fällen hat aber die Unterscheidung zwischen labilen und stabilen Fällen keinen Sinn, das heisst ein absolut neutrales thermodynamisches Gleigewicht existiert nicht. Das Gesagte liefert den Grund dafür, das teilweise neutrale Gleichgewicht vom stabilen Gleichgewicht nicht abzusondern und nur stabiles und labiles Gleichgewicht zu unterscheiden.

Wir nennen das Gleichgewicht labil, wenn die vorher angeführten Bedingungen nicht erfüllt sind.

Eine vollkommen befriedigende Behandlung der Stabilität können wir nur im Rahmen der Thermodynamik irreversibler Vorgänge geben. Das Problem ist dem Problem der mechanischen Stabilität ganz analog, das sich ebenfalls nur durch die in Anspruchnahme der mechanischen Bewegungsgleichungen befriedigend beschreiben lässt. Wir wollen nun zur Untersuchung der thermodynamischen Bewegungsgleichungen übergehen.

7. Die Grundlage unserer bisherigen Überlegungen bildeten die von den Funktionszusammenhängen

$$\varphi = \varphi(A_1, A_2, \ldots, A_k)$$

herrührenden Relationen, wo φ sowohl die thermodynamischen Potentiale wie auch die Extensitätsgrössen bedeuten kann, unter $A_1, \ldots, A_k$ hingegen verstehen wir die vorgeschriebenen unabhängigen Variablen. Zum Beispiel:

$$E = E(x_1, x_2, \ldots, X_n); \quad S = S(E, x_n, x_2, \ldots, x_n).$$

Zur Beschreibung des zeitlichen Ablaufes der thermodynamischen Vorgänge interpretieren wir die Stromdichten laut **Onsager** [5], [6], [3] in der folgenden Weise:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathbf{a}}_i(t) &= -\sum_{k=1}^{t} \lambda_{ik}(t)\, Y_k(t), \\ \dot{\alpha}_i(t) &= \sum_{k=1}^{i} L_{ik}(t)\, X_k(t), \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

wo $\lambda_{ik}(t)$ bzw. $L_{ik}(t)$ die sogenannte Leitungsmatrix ist. In Matrixrepresentation

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathbf{a}}(t) &= -\lambda(t)\, Y(t), \\ \dot{\alpha}(t) &= L(t)\, X(t). \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Differenzieren wir die Gleichungen (18) nach der Zeit

$$\left.\begin{aligned} \dot{Y}(t) &= \gamma(t)\, \mathbf{a}, \\ \dot{X}(t) &= -g(t)\, \dot{\alpha} \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

und eliminieren α mit Hilfe der Gleichung (49), so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \dot{Y} &= -\gamma\lambda Y, \\ \dot{X} &= -gLX. \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

Im weiteren nennen wir jede einzelne der zu (51) gehörenden Gleichungen die Bewegungsgleichung der Thermodynamik. Die Lösung von (51) ist formal sehr einfach. Es seien nämlich Y_0 und X_0 die Anfangswerte[8] der Vektoren Y und X, dann ist die Lösung

$$\left.\begin{aligned} Y &= e^{-\gamma\lambda t}\, Y_0, \\ X &= e^{-gLt}\, X_0, \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

wo im Exponent t die Zeit bedeutet und die Matrix e^M ($M = \gamma\lambda$, bzw. $-gL$) durch die »Potenzenreihe« von e^M definiert ist. Wir heben bezüglich der numerischen Berechnung der Integrale (42) hervor, dass mit Hilfe von bekannten Sätzen die unendliche Reihe sich zu einem Polynom von endlichem Grade in e^{Mt} reduzieren lässt, insofern M von endlicher Ordnung ist, was in der Thermodynamik immer der Fall ist.

Unter Benutzung des Integrals (52) bekommen wir aus (49)

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathbf{a}} &= -\lambda\, e^{-\gamma\lambda t}\, Y_0, \\ \dot{\alpha} &= L e^{-gLt}\, X_0, \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

und wenn die Determinante $|\gamma - 1|$ bzw. $|g - 1|$ nicht Null ist, so folgt aus (18)

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{a} &= \gamma^{-1}\, Y, \\ \alpha &= g^{-1}\, X, \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

also auf Grund von (52)

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{a} &= -\gamma^{-1}\, \lambda\, e^{-\gamma\lambda}\; Y_0, \\ \alpha &= -g^{-1}\, L e^{-gLt}\, X_0. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Die Werte von (16) und (17) werden unter Benutzung der Integrale von (52) und (55)

$$\left.\begin{aligned} \varDelta F(t) &= \frac{1}{2}(\tilde{\alpha}\,\gamma\,\alpha) = \frac{1}{2}(\tilde{Y}, \alpha) = -\frac{1}{2}(Y_0\, e^{-\gamma\lambda t}, \gamma^{-1}\lambda Y_0\, e^{-\gamma\lambda t}), \\ \varDelta x(t) &= -\frac{1}{2}(\tilde{\alpha}\, G\alpha) = \frac{1}{2}(X, \alpha) = -\frac{1}{2}(X_0\, e^{-gLt}, g^{-1} L X_0\, e^{-gLt}). \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Ist z. B. $\dot{x} = S(t)$ die Entropie, so können wir auf Grund von (56) ausrechnen, wie sich der Wert der Entropie ändert, während der Zustand des Systems gegen den Gleichgewichtzustand strebt. Falls die Matrizen $\gamma\lambda$ sowie die gL positiv definit sind, dann nehmen nach Verlauf einer genügend langen Zeit $e^{-\gamma\lambda t}$ und damit auch die Absolutwerte von allen Quantitäten $\alpha, \tilde{\alpha}, X\, \Delta\, F(t)$, $\Delta\, x(t)$ monoton ab, und streben mit $t \to \infty$ nach Null. In solchen Fällen ist der Zustand des Systems stabil, also ist die hinreichende Bedingung der Stabilität, dass $\gamma\lambda$ und gL positiv definit sind. Nach dem Vorhergesagten kann es auch vorkommen, dass $\gamma\lambda$ und gL semidefinit, sogar indefinit sind. Die Klärung der Folgen dieser Fälle beansprucht eine besondere Untersuchung. Man kann annehmen, dass in solchen Fällen die Matrix, falls entsprechende Bedingungen vorgeschrieben werden, in positiv definite Form übergeht; wäre dies nicht möglich, so gibt die Reihenentwicklung (14)—(18) selbst annähernd kein richtiges Bild über den Verlauf des Vorganges.

---

[8] Der Index Null bezieht sich also abweichend von dem Früheren nicht auf den Gleichgewichts-, sondern auf den Anfangszustand.

8. Die eingehende Diskussion (z. B. das Ausrechnen numerischer Werte) der oben angegebenen Integrale würde zu weit führen, daher begnügen wir uns mit der Erwähnung eines Umstandes, welcher von prinzipiellem Interesse ist. Beispielsweise schreiben wir von den Gleichungen (51) die folgende ausführlich auf:

$$\dot{X}_i = -\sum (gL)_{ik} X_k = -\sum A_{ik} X_k, \quad A = gL.$$

Es sei angenommen, dass im Anfangszustand $X_{10} \neq 0$, $X_{i0} = 0$. Das bedeutet also, dass das System am Anfang in Bezug auf jeden Intensitätsparameter (y_i ausgenommen) homogen ist. Also besteht im Anfangszustand für jedes i die Gleichung

$$\dot{X}_{i0} = -A_{i1} X_{10}. \tag{57}$$

Da im allgemeinen das Matrixelement A_{i1} nicht Null ist, kann laut (57) die Erscheinung auftreten, dass während des Ausgleiches der Inhomogenität in y_1 neuere Inhomogenitäten in den anderen Intensitätsparametern y_i auftreten. Diese Inhomogenität wächst eine Zeit, erreicht einen gewissen maximalen Wert $\overline{X}_i$ und beginnt dann mit $\overline{X}_1$ abzunehmen. Die besprochene Erscheinung ist eine solche Manifestation der Kreuzeffekte, mit denen man sich bis jetzt in der Thermodynamik der irreversiblen Vorgänge nicht beschäftigt hat. (Es ist ein interessanter Umstand und charakteristisch für die jetzige Lage der irreversiblen Thermodynamik, dass, obzwar die Differentialgleichungen, die zur eindeutigen Charakterisierung der Gesetzmässigkeiten der zeitlichen Änderung dienen, schon seit langem bekannt sind, die Differentialgleichungen, verschieden spezialisiert, als algebraische Zusammenhänge behandelt wurden, ohne dass man sich mit der Integration der Gleichungen befasst hätte.)

Die in der Gleichung (57) angegebene Erscheinungsform der Kreuzeffekte erlaubt uns, einen tieferen Blick in den Mechanismus der Rolle des LE CHÂTELIER—BRAUNschen Prinzipes zu werfen. Stören wir nämlich das System im Gleichgewicht so, dass wir z. B. in y_1 eine Inhomogenität hervorrufen und dadurch eine Kraft $X_{10} \neq 0$ zustandebringen, so wird die Wiederherstellung der Homogenität in y_1 gerade dadurch von einem anderen yt bewirkt, dass seine eigene Homogenität aufgehoben ist.

In Verbindung mit dem LE CHÂTELIER—BRAUNschen Prinzip hatten wir schon vorhergehend darauf hingewiesen, dass die Spuren von speziellen Manifestationen der Kreuzeffekte schon in der klassischen Thermodynamik vorzufinden sind. Nehmen wir an, dass die ONSAGERsche Leitungsmatrix diagonal ist (das ist der Fall, der dem klassischen entspricht):

$$\dot{\alpha}_i = L_i X_i, \quad L_i = L_{ii}, \quad L_{ik} = L_{ki} = 0, \; (i \neq k).$$

Setzen wir diesen Wert von $\check{\alpha}_i$ in den Ausdruck

$$\dot{X}_i = - \sum_{(k)} g_{ik} \check{\alpha}_k$$

ein, so bekommen wir

$$\dot{X}_i = \sum g_{ik} L_k X_k .$$

Da die Matrix $[g_{ik} L_k]$ im allgemeinen nicht diagonal ist,[9] so tritt der durch (57) ausgedrückte Effekt auch unter diesen Verhältnissen auf, aber die numerischen Werte werden mit dem hier genannten freilich nicht übereinstimmen.

Im konkreten Fall eines thermodynamischen Systems besteht immer eine der in (8) und (9) angegebenen Bedingungen, an die sich eventuell noch eine der Bedingungen (10) anschliesst. Je nach den Nebenbedingungen, müssen verschiedene Ausdrücke der Kräfte $Y(t)$ bzw. $X(t)$ benutzt werden. So ist es garnicht überflüssig, sondern sogar notwendig, die verschiedenartigen unter (18) definierten Kraftausdrücke anzuwenden. Bei der Behandlung der Kreuzeffekte hat man besondere Sorge dafür zu tragen, von den Krafttypen (18) diejenigen auszuwählen, die von den konkret gegebenen Nebenbedingungen gefordert werden. Wir müssen jedoch diesmal auch auf die Behandlung von konkreten Fällen in solcher Beziehung verzichten. Wir befassen uns noch mit einer prinzipiellen Frage der Integrierbarkeit der thermodynamischen Bewegungsgleichungen, welche in engem Zusammenhang mit der Begründung der ONSAGERschen Reziprozitätsrelation steht. Es ist bekannt, dass die verschiedenen Beweisführungen der ONSAGERschen Reziprozitätsrelation $(L_{ik} = L_{ki})$ darauf aufgebaut sind, dass der Differentialquotient $\dot{\alpha}$ durch den Erwartungswert eines Differenzenquotienten ersetzt wird[10], z. B. wie folgt

$$\overline{\frac{\alpha(\tau) - \alpha(t)}{\tau}} . \qquad (58)$$

---

[9] Dieser Fall könnte nur dann vorkommen, wenn g selbst diagonal wäre, was aber im allgemeinen nicht der Fall ist.

[10] t bedeutet hier die Zeit.

Es ist offensichtlich, dass wir durch Integration aus (58) nicht die Funktion $\alpha(\overline{a}, t)$ gewinnen können. Damit wäre der Sinn von (52) auch problematisch, wenn nicht die Schwierigkeiten durch die folgenden Umstände beseitigt werden könnten.

a) Die Streuung von α ist sehr klein (von der Grössenordnung der Boltzmannschen Konstante), so dass sie vom makroskopischen Gesichtspunkt durchaus zu vernachlässigen ist.

b) So kann (58) nur bei der Ableitung der ONSAGERschen Reziprozitätsrelation von Bedeutung sein.

c) Die Reziprozitätsrelation kann auch phänomenologisch begründet werden und deswegen ist, entsprechend der phänomenologischen Interpretation, die Gleichung

$$\dot{X} = - gLX$$

auch integrierbar.

9. Zum Schluss seien die wichtigsten Behauptungen unseres Artikels zusammengefasst.

a) Zu jedem der thermodynamischen Potentiale und Extensitätsgrössen gehört eine gewisse kanonische Wahl der unabhängigen Variablen (siehe die Tafel in dem ersten Teil).

b) Quantitative Charakterisierung geschlossener und in unendlich ausgedehnte Umgebung gebetteter Systeme. Diese zweierlei Fälle können durch die Anwendung der Bedingungen (18), (9), sowie (13) einheitlich behandelt werden.

c) Die notwendigen Bedingungen für die Existenz der Extrema der Potential- und Extensitätsgrössen sind zugleich notwendige und hinreichende Bedingungen für das Gleichgewicht. (Natürlich nur bei dem Bestehen der in b) angegebenen Bedingungen.)

d) Eine hinreichende aber nicht notwendige Bedingung für die Existenz des Extrems (das Gleichgewicht schon vorausgesetzt) ist die Definität der entsprechenden quadratischen Form. Aus der Definität nämlich folgt die Existenz des Extremwertes, umgekehrt aber nicht, da auch bei einer semidefiniten Form Extremwerte vorhanden sein können.

e) Im Gleichgewichtssystem ist die notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für die Extremwerte, dass die quadratische Form der untersuchten Funktion entweder definit oder semidefinit ist, was wir in der folgenden Form aufgeschrieben haben :

$\Delta \varphi \geq 0$ ist die notwendige Bedingung für das Minimum,

$\Delta \varphi \leq 0$ ist die notwendige Bedingung für das Maximum.

Die Tatsache, dass diese Bedingung nur notwendig und nicht hinreichend ist, folgt daraus, dass im Falle einer semidefiniten Form nicht immer ein Extremwert existiert.

f) Die Behauptung, dass in geschlossenen Systemen die Entropieproduktion immer positiv definit ist, ist falsch, weil dieselbe auch positiv semidefinit sein kann. Sie kann sogar im Falle des Auftretens einer labilen Phase indefinit oder auch negativ definit werden. Natürlich können diese letzteren Fälle nur übergangsweise auftreten. Erleidet das System eine beliebig kleine Störung, dann geht die Produktion in eine positiv definite bzw. positiv semidefinite Form über.

g) Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz des Entropiemaximums und damit für andere Extrema kann nicht gegeben werden, deswegen kann eine solche notwendige und hinreichende Bedingung in der Thermodynamik keine Rolle spielen. Der zweite Hauptsatz wird der Erfahrung entsprechend durch die Ausgleichtendenz der Intensitätsparameter ausgedrückt.

h) Die Unterscheidung von stabilem und neutralem Gleichgewicht hat in der Thermodynamik keine Bedeutung, deshalb haben wir das LE CHÂTELIERsche Prinzip auch dementsprechend allgemein gefasst und bewiesen.

i) Die Integration der Bewegungsgleichungen kann sehr einfach durchgeführt werden, so dass wir über den zeitlichen Ablauf der Vorgänge ein exaktes Bild erhalten. Diesbezüglich haben wir festgestellt, dass jede allgemeine Kraft fähig ist, andere allgemeine Kräfte zu induzieren (siehe die Formel (57)). Dieser Umstand weist auf solche Manifestationen der Kreuzeffekte hin, die bisher nicht behandelt wurden. Die obenerwähnten »induzierten« Kräfte spielen eine entscheidende Rolle im Wirkungsmechanismus des LE CHÂTELIER—BRAUNschen Prinzips.

j) Da die Reziprozitätsrelationen auch auf phänomenologischem Wege abgeleitet werden können, steht der Integration der Bewegungsgleichungen kein Hindernis im Wege.

k) Bezüglich der aufgeworfenen Probleme blieben mehrere Fragen offen, zum Beispiel die in der Zeit veränderlichen Nebenbedingungen und der Fall der inhomogenen Umgebung, die Transformationsregel der Kräfte und diesbezüglich der genaue Zusammenhang zwischen den Matrizen $\gamma(t)$ und $g(t)$ (für beliebiges t), die Verhältnisse der semidefiniten Fälle zu der Ausgleichstendenz u. s. w. Auf die Untersuchung dieser Fragen werden wir bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

LITERATUR

1. I. Fényes, Z. Physik, **134**, 95, 1952.
2. T. Ehrenfest—Afanassjewa und G. L. Haas—Lorentz, Physica, Haag, **2**, 743, 1935.
3. S. R. de Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, North Holland P. C. 1952.
4. I. Fényes, Acta Phys. Hung., **8**, 419, 1958.
5. L. Onsager, Phys. Rev., **37**, 405, 1931.
6. L. Onsager, Phys. Rev., **38**, 2265, 1931.
7. S. R. de Groot und P. Mazur, Physica, Haag, **23**, 73, 1957.

R. Becker, Theorie der Wärme. Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1955 (S. 89, 90).

К АКСИОМАТИЧЕСКОМУ ОБОСНОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, РАВНОВЕСИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ, ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ–БРАУНА, ВРЕМЕННОЕ ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССОВ В БЛИЗОСТИ РАВНОВЕСИЯ

И. ФЕНЕШ

Резюме

1. Основные термодинамические понятия и соотношения. Обозначения. — 2. «Замкнутые» системы и системы «расположенные в среде, распространяющейся в бесконечность». — 3. Равновесие, как необходимое условие существования экстремума. — 4. Дальнейшие необходимые (соответственно, достаточные) условия для существования этих экспериментальных свойств. — 5. Принцип Ле Шателье—Брауна. — 6. Устойчивое и неустойчивое равновесие. — 7. Временное протекание термодинамических процессов в окрестности состояния равновесия. — 8. Об эффектах скрещивания. — 9. Резюме.

β-BANDS OF THE UPPER VIBRATION STATE No 7 IN THE SPECTRUM OF THE NO MOLECULE

By

IRÉN DEÉZSI*

HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, DEPARTMENT FOR SPECTROSCOPY, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 15. VI. 1959)

In the present paper an account is given of a few bands in the β-band system of the NO molecule, which I succeeded in photographing in emission. These bands start from the vibrational level $v' = 7$ of the upper electronic state.

§ 1. The problem of bands referred to in the title

In a previous paper [1] I found the dissociation energy of the NO molecule to be 6,603 eV on the basis of the breaking-off of the rotational structure of γ-bands. At the same time I have mentioned that from this dissociation limit it follows that the predissociation limit of the upper state of β-bands, i. e. of the electronic state $B^2\Pi$ of the NO molecule, lies higher than presumed so far. This is why the vibrational level $v' = 7$ is bound to exist in that state in emission. The appearance of such bands in emission was not expected. We have started experiments in order to point out in emission the level mentioned.

The appearance of β-bands in emission, as is well known [2], is a result of the electronic transition

$$\mathrm{NO}\,\beta : B^2\,\Pi \rightarrow X^2\,\Pi .$$

These bands are degraded to the red. Since both states correspond to the Hund case a), each of the β-bands splits into two secondary bands. These two secondary bands correspond to the electronic states $B^2\,\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\,\Pi_{1/2}$ and $B^2\,\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\,\Pi_{3/2}$, respectively.

In the course of my work I was fortunate enough to find that both secondary bands of the β-bands formed a head degraded to the red. And the distance between these two heads was approximately equal in any two bands of the band system.

Due to this fortunate fact the β-bands are easily discerned in the spectrum of the NO molecule between the contrarily degraded γ-bands having four heads, and the contaminating bands of the N_2 molecule.

---

* This is the last work of the author, who died so young on January 20th 1958, published by T. MÁTRAI.

§ 2. Experimental apparatus

The β-bands are most easily excited in the active nitrogen afterglow, provided that NO gas is added to the active nitrogen. To begin with, T. MÁTRAI, at the request of the author, tried to reconstruct the light source of active nitrogen, which had been described by R. SCHMID in one of his papers [3]. This light source failed. It could have been used only at the bordering line of the vacuum ultraviolet region where SCHMID used it. For want of adequate Schumann emulsion, however, we had to be content with photographing the visible region in which the appearance of the β-bands looked for was also to be expected.

While studying carefully the bibliography on the production and spectral analysis of active nitrogen, our attention was caught by a paper of C. R. STANLEY, which had been published in 1954 [4]. This paper suggests a new and effective method for producing active nitrogen. The essential point of this method is that nitrogen is made to flow at a reduced pressure through a quartz capillary, and at the same time a condensed spark discharge is being produced through the capillary. This activates the flowing nitrogen. We have made use of STANLEY's principle in designing our active-nitrogen generator.

Our light source is illustrated schematically in Fig. 1.

Here sufficiently pure N_2 gas is flowing from the gas pressure bottle towards a needle valve. This section of the tube system was guarded by a hydraulic seal from overpressure. The adjustable needle valve directed the nitrogen into a quartz discharge tube. The tube was made of quartz in order to be fireproot. The hollow parts of the tube with the electrodes were connected by two capillary tubes. Between the tungsten electrodes a condensed spark discharge was generated. The circuit diagram of the necessary spark exciter is shown in the upper part of the drawing. The spark discharge activated the nitrogen in the capillary. As it is well known, the active nitrogen gas current luminisces in a pale, yellow light, this phenomenon being the afterglow of active nitrogen. After a half-period of a few seconds the afterglow comes to an end, i. e. decays. Thus the afterglow of the flowing active nitrogen is gradually fading along the flow pipe. The outflow pipe had to be taken as short as possible, and it had to be cooled. Water cooling was necessary also for the cut-glass junction in order to avoid cracks. The rest of the tube-system was made of hard glass. The spectral tube itself was of the shape of a truncated conoid. A planeparallel quartz plate was used as cover for the truncated conoid. This window was placed right in front of the slit of the spectrograph, without interposing a condenser. For the active nitrogen flowing in the conical tube is a light source of very low brightness, with which only incoherent slit illumination is possible. The aperture angle of the truncated conoid was so chosen as to illuminate — through an end-on quartz window and a slit — the whole surface of the collimator lens of the spectrograph, thus achieving the highest possible resolving power. The required pressure of 3 mmHg in the discharge tube was maintained by a high-output compound rotary pump, the pressure being controlled by a manometer.

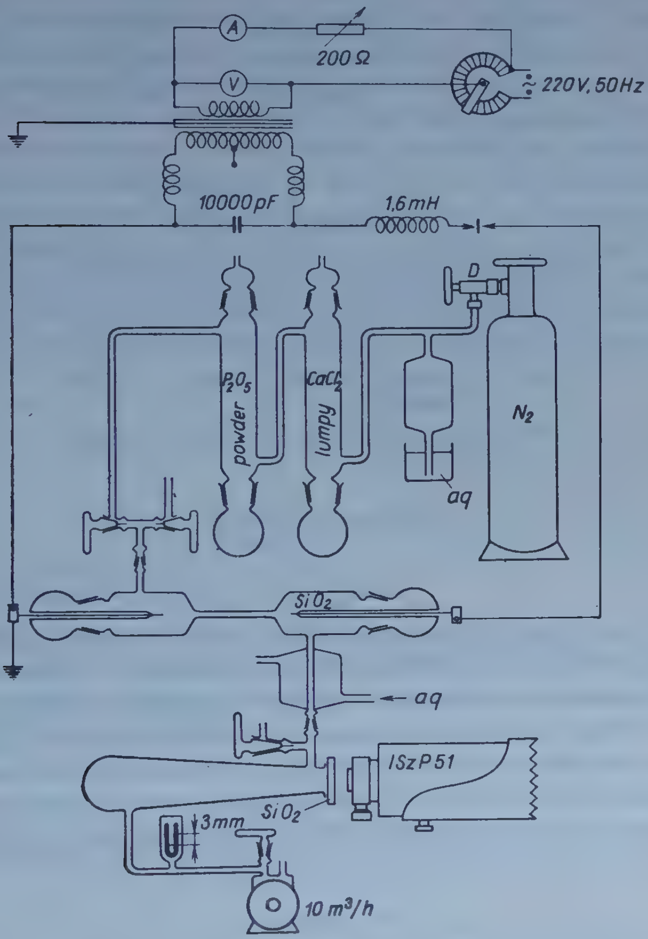


Fig. 1. Active nitrogen generator and afterglow spectral tube

Leading to the discharge tube, another needle valve may also be seen. Through it air was added to the nitrogen gas current. The oxygen upon entering the discharge tube was transformed into NO through the Birkeland and Eyde reaction, and from here, mingled with active nitrogen, flowed to the spectral tube. The colour of the afterglow of the NO gas turned to orange. Instead of

Table I

Wavelengths of the band heads degraded to the violet of the new β-bands

Assignments	Wavelength measured Å	Wavelength calculated Å
(7,16)	3890,8±0,5	3889±4
(7,18)	4364,1±0,5	4367±4
(7,19)	4646,0±0,5	4644±4

Table II

The molecule constants [6] used in the calculation

State	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e
$X^2\Pi$	1904,03 1903,68	13,97	1,7046	0,0178
$B^2\Pi$	1036,9 1038,3	7,46	1,076	0,0116

cm^{-1}

$$B^2\Pi \longrightarrow X^2\Pi : \nu_{00} = \begin{matrix} 45487{,}6 \\ 45395.2 \end{matrix} \ \mathrm{cm}^{-1}$$

air we tried to add pure NO gas as well, first through the upper, then the lower needle valve. The use of pure NO gas, however, proved to be disadvantageous.

The exposure was made with an ISP three-prism glass spectrograph. With that sensitive apparatus an exposure of 30 seconds on an Agfa Isopan F emulsion proved sufficient. For wavelength measurements the standard Pfund iron-arc comparison spectrum was photographed with a little overlap. The accuracy of our wavelength measurements is estimated to be ±0,5 Å.

§ 3. Results

I have determined the wavelengths of all band heads observed on our spectrograms. Then I consulted B. Rosen's Atlas for diatomic molecules [5] as to what bands correspond to the wavelengths measured. There were bands among those I have observed which have nowhere been registered so far. On the basis of their degradation, the number and distance of their band heads I was able to decide to a certainty whether we are confronted with the bands of the NO molecule. Thus I have observed three new β-bands, bands (7,16), (7,18) and (7,19). The appearance of these bands was rather diffuse and was revealed by a marked intensity change of the background. I had to find out between which two vibrational levels these bands fit in or, to be more exact, what the vibrational quantum number of their upper state is. In short, I had to assign the new bands. For the assignment of the new bands I had but to ascertain which band series the band in question fits into, and what the vibrational quantum number of the band in the immediate vicinity is.

A control of the accuracy of assignment is that v' and v'' found must satisfy the band-head formula. Table I provides a comparison as to how far the band-head wavelengths measured on our spectrograms are in agreement with the wavelengths calculated by means of vibrational analysis. The Table shows the band head degraded to the violet of the double-head β-bands. (Band heads degraded to the red are as far away as about 22 Å.) The calculated and measured wavelengths agree apparently well in the three bands.

A summary of my results is as follows: through the observation in emission of a few β-bands of the upper vibrational state No 7 I succeeded in proving the predissociation limit of β-bands to lie higher up than that accepted so far.

REFERENCES

1. I. Deézsi, Acta Phys. Hung., 9, 125, 1958.
2. I. Deézsi, Magyar Fizikai Folyóirat, 4, 489, 1956.
3. R. Schmid, Zs. f. Pys. 64, 279, 1930.
4. C. R. Stanley, Proc. Phys. Soc., 67, 821. 1954.
5. B. Rosen, Tables de Constantes et Données Numériques, 5. (Atlas) Hermann et Cie, Paris, 1951.
6. B. Rosen, Tables de Constantes et Données Numériques, 4. (Données Spectroscopiques) Hermann et Cie, Paris, 1951.

ПОЯВЛЕНИЕ β-ПОЛОС СЕДЬМОГО ВИБРАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ В СПЕКТРЕ МОЛЕКУЛЫ NO

И. ДЕЖИ

Резюме

Автор в одной из своих прежних работ показал, что в ротационной структуре γ-полос наблюдается разрыв ветвей. Из этого он сделал вывод, что предельная кривая предиссоциации молекулы NO должна лежать выше, чем это было до сих пор принято. Это одновременно обозначает и то, что в системе β-полос наряду с наблюдавшимися до сих пор полосами должен появляться и седьмой высший вибрационный уровень $v' = 7$. Известно, что β-полосы наиболее легко могут возбуждены в послесвечении активного азота, в котором для отдельных элементарных актов возбуждения имеется налицо достаточная энергия (максимально 9,5 eV). С целью возбуждения упомянутых полос автором сконструирован новый генератор активного азота большей мощности, в котором актив-

ный азот, также и газ NO, образуются в конденсированном искровом разряде высокого напряжения в кварцевом капилляре, через который пропускают азот пониженного давления (3 тор.).

К азоту перед его втеканием через иголку-клапан примешивают воздух. Плотно прилегающая разрядная трубка в целях лучшего использования света имеет вид усеченного конуса. Щель спектрографа, имеющего 3 стеклянные призмы, была освещена непосредственно (без применения конденсора «виритык») через суженную, покрытую кварцевым окошком торцевую часть разрядной трубки. В спектрограммах кроме сфотографированных до настоящего времени β-полос с характерной головкой появились и новые, хотя они обладали очень малой интенсивностью. Эти полосы по принятому в настоящее время вибрационному анализу β-полос могут быть только следующие: (7,16), (7,18), (7,19).

THE PROBLEM OF THE "ANOMALOUS" MASS OF MUONS

By

G. Marx and K. L. Nagy

INSTITUTE FOR THEORETICAL PHYSICS OF THE ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

(Presented by K. F. Novobátzky. — Received 3. VII. 1959)

It is supposed that there exists an intermediately strong interaction between muons and kaons having the same form as that between nucleons and kaons. This interaction explains the relatively large mass of the muons. After fixing the values of the parameters appearing in the interaction other observable consequences, e. g. elastic and inelastic muon-nucleon scattering, anomalous muon magnetic moment etc. are analysed. These "anomalous" effects caused by the supposed interaction turn out to be small and thus do not seem to contradict the present experimental facts. Finally, other kaonic interactions are briefly analysed.

1. The universal kaon interaction

It is well known that a satisfactory theory which would explain the experimentally observed mass spectrum of the elementary particles does not exist. The attractive idea of the field theoretical origin of the masses of particles proposed by Max Abraham at the turn of the century cannot be followed through in a consistent way; according to the philosophy of the renormalization theory problems such as determining the observable masses from other data have no meaning. Recent experimental and theoretical arguments, however, seem to suggest that the interactions show some kind of non-local character which may be expressed roughly and provisionally by introducing some cut-off method, thus we have a possibility of calculating finite field theoretical self-masses. Essentially almost all mass values can be calculated in good agreement with the experimental values by means of the simple perturbation theory, introducing a separate cut-off parameter for each type of interaction. We refer here e. g. to Feymann's beautiful estimate [1] of the neutron-proton masses.* Thus these provisional calculations (which are far from being without further problems, e. g. γ_5-invariance etc.) may give also some information about the systematization of the elementary particles.

---

* The $\pi+ - \pi^0$ mass difference is a combined effect of the electromagnetic and strong interactions, so it is natural that in the course of $\pi+$, π^0 mass calculations we have to take into account such cut-off parameter value (i. e. that of the strong interaction $\lambda \sim M \ll me^{137}$) which the combined interaction shows. (C. f. [2]). The same is the situation in Feyman's calculation for the neutron-proton mass difference.

At first sight the intimate connection between masses and interactions seems to be confirmed by experiments. Considering e. g. the mass spectrum of the fermions (Fig. 1) two main groups formed by heavy and light particles show up strikingly. The heavy fermions (and only these) are all interacting with pions involving the strongest interaction found so far. Thus the overwhelming part of their masses ($\sim$ 1 GeV) can be regarded as pionic self-energy.

Another striking feature is the fine structure of the mass spectrum: there are mass multiplets (the members of which differ in electric charge only) with mass differences small ($\sim$ 1 MeV) compared to the distances between the different multiplets. This can be of electromagnetic origin.

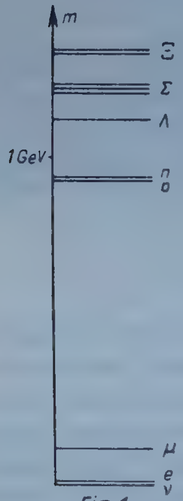


Fig. 1

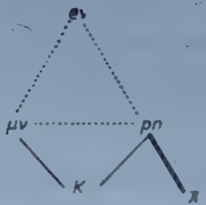


Fig. 2

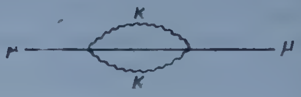


Fig. 3

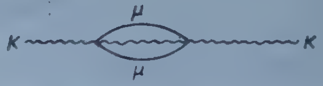


Fig 4

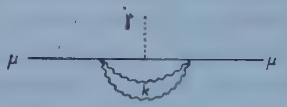


Fig. 5

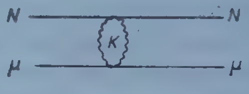


Fig. 6

The splitting off of the masses of the baryons may be connected with the intermediately strong kaonic interactions giving rise to self-energies of the order of $\sim$ 100 MeV.

The ratio of the self-masses is of the order of the ratio of the empirical coupling constants, this being perhaps the most decisive argument in favour of the theory.

There are, of course, arguments against the above conception. According to some recent experiments [3] the $K^+ - K^0$ mass difference is negative. One possible explanation fitting into the above theory was given, however, by Pais [4]. The problem of the anomalously large mass of the muons seems to be even more serious, because the known muonic interactions are more familiar than the interactions of the kaons. This anomaly has often been quoted as an argument against the exclusively field theoretical origin of the masses of particles [5].

Before giving up the whole idea, however, it is worth investigating, whether the self-energy of the muon ($\sim$ 100 MeV) may or may not be attributed to some hitherto unobserved intermediately strong interaction. There are several proposals of the above type.

Schwinger using the four-dimensional model of the isotopic space [6] has supposed an isosingulet σ-meson interacting directly with the muon. Detailed calculations showed [7] that the consequences of the interaction would be compatible with experiments, if only the σ-mass were far larger than any of the masses of the hitherto observed particles. According to the original theory, however, we expect $m_\sigma \sim m_\pi$.

Within the framework of the Markov—Sakata theory P. Surányi has supposed a $\mu-N$ interaction which may turn out to be strong at small distances. The analytical description of this proposal does not seem to be an easy problem. In the framework of the same theory A. Salam regards a strong $\mu-\Xi$ interaction as the cause of the anomalous mass, but this proposal was not elaborated either.

Considering the mass spectrum of the fermions it is obvious that self-energies of the order $\sim$ 100 MeV are characteristic for kaonic interactions, therefore we have proposed [8] the existence of a *muon-kaon interaction with the same strength and type as the baryon-kaon interaction.* Thus there is no need to postulate either a new particle or a new type of interaction for the explanation of the anomalous muon mass. According to our proposal the fermions form three groups (Fig. 2):

I. Electron (and neutrino) without strong interaction.
II. Muon with an intermediately strong (K) interaction.
III. Baryons with intermediately strong (K) and strong (π) interactions.

At first sight the hypothesis of the universal kaon interaction (NK, μK) does not seem to contradict the experiments [8]. Our aim is now the more detailed analysis of the consequences.

The correct form of the baryon-kaon interaction has not been established as yet. There are three different proposals:

(i) According to Gell-Mann's theory baryons differing by one in the strangeness value are coupled to kaons:

$$\overline{N}\Lambda K, \quad \overline{N}\Sigma K, \quad \overline{\Lambda}\Xi K, \quad \overline{\Sigma}\Xi K. \tag{1}$$

If we wanted to apply this interaction to the case of muons, we would have to introduce a series of "heavy muons" (μ, μ', μ'') by means of which we could form interactions of the type (1):

$$\overline{\mu}\mu' K, \quad \overline{\mu}' \mu'' K, \quad \dots \tag{2}$$

Although this proposal is not definitely excluded by experiments — and our proposed choice of the type of interaction, analysed in detail, may also be leading to such type of particles — postulating such new muons would bring in many unknown features at the very beginning of the theory.

(ii) In the MARKOV—SAKATA theory the pions and kaons are formed by baryons, and the intermediately strong interaction can be reduced to a four-fermion interaction of the type $\overline{\Lambda}N\overline{N}\Lambda$. This theory has recently gained more and more ground, in consequence of computational problems, however, it does not seem to be suitable for a numerical check of our proposal.

(iii) In the GOLDHABER—GYÖRGYI model [9] the nucleons and kaons are elementary particles with interaction of type $\overline{N}N\overline{K}K$, the hyperons are bound $N\overline{K}$, $N\overline{K}\overline{K}$ systems [10].

As a theoretical basis for a quantitative check of our hypothesis it seems best to make use of this third possibility, because an interaction of the type $\overline{\mu}\mu\overline{K}K$ is easily written down and can be analysed. Since the observable consequences of these three possibilities are essentially the same [11], our universal kaon interaction hypothesis does not seem intimately connected with the GOLDHABER—GYÖRGYI proposal.

More explicitly, we are going to analyse the consequences of the following universal kaon interaction:

$$H(x) = \frac{g}{\varkappa^2} \Phi_a^+ (\overleftarrow{\partial_i} - \overrightarrow{\partial_i}) \Phi_a [\overline{\psi_\beta} \gamma_i \psi_\beta \pm \chi \overline{\gamma_i} \chi]. \tag{3}$$

Here Φ_a, ψ_β and χ stand for the kaon, nucleon and muon field operators, respectively (a, $\beta = 1, 2$). $\varkappa^{-1}$ is the Compton wave length of kaons, g is a dimensionless coupling constant, the value of which following from the intermediately strong interaction of baryons is very nearly ~ 1. The vector variant of the interaction was chosen since this is the only one giving repulsive (attractive) forces between $N-K$ ($N-\overline{K}$), respectively [10], in accordance with the experiment. The above isoscalar interaction does not lead to strong $\mu^+ - \mu^0$ scattering with charge exchange which would contradict the experiment. (Assuming the muon to be isosingulet one cannot form, besides, an isovector from χ.)

The coupling constant $g/\varkappa^2$ in (3) has the dimension of cm², thus the interaction is, of course, not renormalizable. Almost all second-order effects are divergent, thus we have to introduce a cut-off parameter. Fixing its value from the muon mass, we re-obtain the value which was determined in the case of nucleons. Thus the two parameters occurring in the proposed coupling are universal for that interaction.

2. The mass and anomalous magnetic moment of muons

Our first aim is to determine the muon self-mass corresponding to (3). In the lowest order of approximation according to Fig. 3 the muon self-mass is

$$\delta\mu = \Sigma\,(i\gamma_i\, p_i = -m),$$

where

$$\Sigma\,(i\gamma_i\, p_i) = -\frac{2g^2}{(2\pi)^8\,\varkappa^4}\iint \gamma_i\, \frac{k_i\, k'_j - k'_i\, k'_j}{(k^2+\varkappa^2)\,(k'^2+\varkappa^2)}\; \frac{i\gamma\,(p-k-k')-\mu}{(p-k-k')^2+\mu^2}\,\gamma_j\, dk\, dk'.$$

Performing the integrations we find that the leading term in the cut-off parameter λ is approximatively

$$\delta\mu \sim \frac{g^2}{(4\pi)^4}\,\mu\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)^4, \tag{5}$$

where μ is the muon mass. Supposing that the great majority of the muon mass (apart from its electromagnetic mass) results from this interaction we obtain

$$\lambda \sim \varkappa, \tag{6}$$

i. e. the inverse square root of the coupling constant in (3).

With the same cut-off value we can reproduce the kaon mass similarly. The lowest-order diagram corresponding to the kaon self-mass (Fig. 4) is easily seen to be divergent in the sixth order, i. e.

$$\delta\varkappa^2 \sim g^2\varkappa^2\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)^6. \tag{7}$$

Let us discuss now the problem of the anomalous magnetic moment. In the lowest order, according to the perturbation theory, that part of the S-matrix which gives such a term is (Fig. 5)

$$S^{(3)} = \frac{-2eg^2}{(2\pi)^4\,\varkappa^4}\,\bar{u}(p)\,\gamma_i \iint \frac{k_i\, k'_j - k'_i\, k'_j}{(k^2+\varkappa^2)\,(k'^2+\varkappa^2)}\cdot\frac{i\gamma\,(p-k-k')-\mu}{(p-k-k')^2+\mu^2}\cdot \tag{8}$$

$$\cdot\,\gamma_r\, a_r\,(k)\,\frac{i\gamma\,(q-k-k')-\mu}{(q-k-k')^2+\mu^2}\;\delta(q+k-p)\, dk\, dk'\,\gamma_j\, u(q)\,.$$

It can be seen that the other two diagrams in this order just compensate each other, because the coupling (3) is of isoscalar type. Here $a_r(k)$ describes the electromagnetic field. After performing the integrations, and collecting the terms which are proportional to $(\gamma_i k_i \gamma_l a_l - \gamma_l a_l \gamma_i k_i)$ we obtain for the highest-order term in λ of the gyromagnetic ratio γ approximately

$$\delta\gamma \sim \frac{g^2}{(2\pi)^4} \frac{\mu^2 \lambda^2}{\varkappa^4}, \tag{9}$$

which is in the order (or smaller) of the observed anomalous muon magnetic moment.

3. The strong muon-nucleon interaction

The proposed moderately strong interaction thus may explain the anomalous mass of the muon. Let us analyse now the other consequences of (3).

The scattering of muons on kaons cannot be realized experimentally and (3) does not lead to any decay process. The most important consequence of (3) seems to be the "anomalous" (non-electromagnetic) muon-nucleon interaction (Fig. 6).

We determine first the static muon-nucleon potential corresponding to Fig. 6. The S-matrix element is :

$$S^{(2)} = \mp \frac{g^2}{2\varkappa^4} \iint \overline{\psi}(x_1)\, \gamma_i\, \psi(x_1)\, \overline{\chi}(x_2)\, \gamma_j\, \chi(x_2)\, P_{ij}(x_2, x_1)\, dx_1\, dx_2, \tag{10}$$

where

$$P_{ij}(x_2, x_1) = \frac{1}{2} \Delta^F(x_2 - x_1) \left[\overrightarrow{\partial}{}_i^1\, \overrightarrow{\partial}{}_j^2 - \overleftarrow{\partial}{}_i^1\, \overrightarrow{\partial}{}_j^2\right] \Delta^F(x_2 - x_1)\,. \tag{11}$$

After substituting stationary eigenfunctions

$$\begin{aligned} &\psi(x_1) \to \psi_A(r_1)\, e^{-i\omega_A t_1}, \quad \chi(x_2) \to \varkappa_C(r_2)\, e^{-i\omega_C t_2}, \\ &\overline{\psi}(x_1) \to \overline{\psi}_B(r_1)\, e^{i\omega_B t_1}, \quad \overline{\chi}(x_2) \to \varkappa_D(r_2)\, e^{i\omega_D t_2} \end{aligned} \tag{12}$$

the S-matrix (10) can be transformed to the form

$$\begin{aligned} &S^{(2)} = -2\pi i\, \delta(\omega_A - \omega_B + \omega_C - \omega_D) \\ &\iint \psi_B^+(r_1)\, \psi_A(r_1)\, V(r_1 - r_2)\, \chi_D^+(r_2)\, \chi_C(r_2)\, dr_1 dr_2, \end{aligned} \tag{13}$$

where $V(r_1 - r_2)$ is the resulting two-body interaction potential. Substituting (11) and (12), we obtain in static approximation (neglecting non-static terms corresponding to $i, j = 1, 2, 3$ and with $\omega_A = \omega_B, \omega_C = \omega_D$)

$$V(r) = \pm \frac{g^2}{(4\pi)^3 \varkappa^4} \frac{e^{-2\varkappa r}}{r^5}. \tag{14}$$

The characteristic features of this potential are the short range (0,2 fermi) but strong singularity. (The necessary cut-off procedure, of course, reduces this singularity.)

The muon-nucleon interaction was measured most accurately in the case of muon atoms. The “anomalous” kaonic potential (14) modifies the Coulomb interaction, thus ensures an apparent diminishing or enlarging of the nuclear radius. The average kaonic potential in the centre of a nucleus with the density $\varrho = 3/4\pi r_0^3$ and mass-number A is the following :

$$\int_0^\infty V(r)\,\varrho(r)\,4\pi r^2\,dr = \pm \frac{3g^2\, I(\varkappa r_0\, A^{1/3})}{(4\pi)^3\,(\varkappa r_0)^3\, r_0} = \pm g^2\, 27\ \text{KeV.}\ I(\varkappa r_0\, A^{1/3}),$$

where

$$I(x) = \int_0^x \frac{e^{-2y}}{y^3} f(y)\,dy.$$

Here $f(\varkappa r)$ is the factor occurring in (14) after carrying out a regularization of Pauli—Villars type. Thus the value of the “anomalous” potential remains under 0,1 MeV, i. e. is lower but approaches the accuracy of muon-atom experiments. The weakness of this interaction is a consequence of its short range : the wave lengths of slow muons are large compared to the range of the muon-nucleon forces.

With increasing muon energy (with decreasing wave length) the particle reacts more sensitively of course, to the short range potential. Let us discuss therefore the muon-nucleon scattering. In the approximation corresponding to Fig. 6 the S-matrix element is :

$$S^{(2)} = \pm \frac{i\pi^2 g^2}{2\varkappa^2}\, I'\left(\frac{(q-q')^2}{\varkappa^2}\right) \bar{u}(p')\,\gamma_i\, u(p)\,\bar{u}(q')\,\gamma_i\, u(q)\,\delta(p+q-p'-q') \tag{15}$$

where $p(p')$ and $q(q')$ are initial (final) nucleon and muon four-momenta, respectively. Here I' is an integral diverging quadratically :

$$I'(\mathbf{r}^2) = \frac{i}{\pi^2} \int \frac{\mathbf{k}^2}{1+\mathbf{k}^2} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{1+(\mathbf{k}+\mathbf{r})^2},$$

The cross section results as usually by squaring (15), summing and averaging the final and initial states and by dividing by the time interval and by the initial muon velocity in the laboratory system :

$$\sigma = \frac{g^2 \varkappa^{-4}}{(4\pi)^6} \iint | I' |^2 \frac{2pq \cdot p' q' + 2pq' \cdot p' q - \mu^2 (p - p')^2 - m^2 (q - q')^2}{\sqrt{(pq)^2 - \mu^2 m^2}} \cdot \\ \cdot \delta (p + q - p' - q') \, \delta (p'^2 + m^2) \, \delta (q'^2 + \mu^2) \, dp' \, dq' . \tag{16}$$

Here m is the nucleon mass. From (16) the cross section in the centre of mass system for the elastic scattering of slow muons is :

$$\sigma (0) = \frac{g^4}{(4\pi)^5 \varkappa^2} \left(\frac{\mu}{\varkappa} \right)^2 \frac{| I'(0) |^2}{(1 + \mu/m)^3} = g^4 | I'(0) |^2 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^2,$$

where

$$I'(0) = - a^2 \left(1 + a^{-2} + \frac{\log a^{-2}}{a^2 - 1} \right), \qquad a = \frac{\lambda}{\varkappa} .$$

Since $g \sim 1$

$$\sigma (0) \simeq \left(\frac{\lambda}{\varkappa} \right)^4 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^2$$

depending strongly on the value of the cut-off parameter. Taking into account, however, (6) its value is definitely smaller than 1 mb.

The energy dependence of the cross section is determined exactly by (16), it is, however very complicated. For the sake of simplicity let us consider only the extreme relativistic case ($E \gg m$). In this case the differential cross section in the centre of mass system is

$$d\sigma (E) = \sigma(0) \left(\frac{E}{\mu} \right)^2 \left(1 + \frac{\mu}{m} \right)^3 \cdot G(\Theta) \left| \frac{I' \left(4 \frac{E^2}{\varkappa^2} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \right)}{I' (0)} \right|^2 \frac{d\Omega}{4\pi} , \tag{17}$$

where

$$G(\Theta) = \frac{3 \cos^2 \frac{\Theta}{2} + \sin^4 \frac{\Theta}{2}}{2 \sqrt{2}} ,$$

and E is the incident muon energy. It is to be seen that the cross section depends (approximately) quadratically on the energy, thus for muons with energy 1 GeV the cross section is about a hundred times larger than $\sigma(0)$ and remains roughly isotropic. The real situation is even more complicated, because I' also contains the muon energy, so near the cut-off wave length it may show remarkable energy dependence. Here we reach, however, the limit of applicability of this approximation method.

The long-range Coulomb interaction predominates at any rate in low energy muon-nucleon scattering. Thus the "anomalous" scattering caused by kaonic interaction may give an observable enlargement in the number of the scattered muons at high energies and at large angles only.

The energies of muons produced by accelerators are below 1 GeV, the corresponding muon wave lengths are larger than the range of kaonic forces.

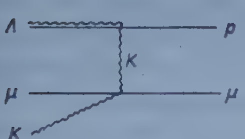


Fig.7

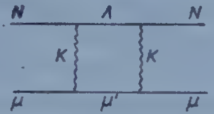


Fig.8

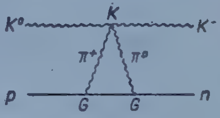


Fig 9

For such energies there is no experimental disagreement with the Coulomb-scattering formula [12, 13]. The energy range of cosmic muons is higher, but the accuracy of determining the energy values is far less than for artificial muons. We mention, however, that recently several papers [14, 15, 16] dealing with muon scattering experiments seem to show an "anomalous" large-angle scattering, having cross sections $10^{-28}-10^{-30}$ cm^2. These values can be approximatively in the order of the cross section given by (17).

The value of the cross section (17) depends quadratically (i. e. extremely sensitively) on the cut-off parameter, the value of which may be only approximately defined by its nature. Therefore it is desirable to study also effects which do not contain this arbitrariness. Such an effect is the inelastic muon-nucleon scattering (Fig. 7)*,

$$\mu + p \rightarrow \mu + \Lambda + K^{+}.$$

According to the GOLDHABER—GYÖRGYI theory this process takes place by creating a KK^{+} pair; K becomes free, $\overline{K}$ is bound to the nucleon, forming together a Λ-particle. One of the vertices corresponds thus to the interaction (3), the second e. g. to

$$H(x) = ib\,\overline{\Lambda}\,\gamma_5 N_a \Phi_a + \text{h.c.}, \tag{18}$$

* We are greatly indebted to Prof. M. CINI and Prof. B. TOUSCHEK for having drawn our attention to this process.

which may take into account the interaction $\bar{\Lambda}NK$ resulting from $\overline{N}N\overline{K}K$ phenomenologically. According to (3) considering the creation of a Λ-hyperon as a bounded system we can infer from the comparision of the calculations the relation of the two coupling constants g and b. A simple estimate gives $b \sim g$ or $b \sim g\, m/\varkappa$ which is likewise ~ 1. The S-matrix element corresponding to this process after substituting (3) and (18) is

$$S^{(2)} = \frac{ibg\,(2\pi)^4}{\varkappa^2 \sqrt{2k_0}} \; \frac{\overline{u}\,(p')\,\gamma_5\, u\,(p)\,\overline{u}\,(q')\,\gamma_i\, k_i\, u\,(q)}{(p-p')+\varkappa^2}\, \delta\,(p+q-k-p'-q'),$$

where p and q are ingoing, p' and q' outgoing momenta for baryon and muon, respectively. M stands for the Λ-mass. The corresponding cross section is

$$\sigma = \frac{b^2 g^2}{(2\pi)^5 \varkappa^4} \iint \frac{-pp'-mM}{[(p-p')^2+\varkappa^2]^2} \; \frac{\varkappa^2\,(\mu^2+qq')+2\,(kq)\,(kq')}{\sqrt{(pq)^2-\mu^2 m^2}} \cdot$$
$$\cdot\, \delta\,(p+q-k-p'-q')\,\delta\,(p'^2+M^2)\,\delta\,(q'^2+\mu^2)\, dp'\, dq'\, dk. \tag{19}$$

Supposing that the final particles are non-relativistically slow (which is indeed the case even in very high incident muon energies) the following cross section results in the laboratory system

$$\sigma \simeq \frac{b^2 g^2}{(2\pi)^3 \varkappa^2} \left(\frac{M}{\varkappa}\right)^5 \left(\frac{\Delta E}{M}\right)^{7/2} \approx b^2 g^2\, \Delta E_{GeV}^{7/2} \cdot 10^{-28}\,\mathrm{cm}^2. \tag{20}$$

(ΔE_{GeV} is the kinetic energy in the final state expressed in GeV units.) (20) shows that the cross section is small, less than 10^{-30} cm^2 even for incident muon energies of $\sim$ several hundred MeV. The observation of this process is hopeless up to energies of $\sim$ several GeV.

Another consequence of this interaction is the muon pair creation in high energy nuclear processes (collisions, nuclear annihilations, etc.). Here, however, the pionic interactions always predominate; the kaonic interactions are in the order of the electromagnetic ones which play a subordinate role in high energy processes.

The effects treated above show that experimental proof or refutement of a moderately strong muon-kaon interaction does not seem to be an easy task. The most promising experiment seems to be probably the large angle scattering of muons on nuclei at high energies.

The main reason that even the electromagnetic interaction is stronger (for laboratory muon energies) than the muon-kaon interaction (possessing higher coupling constant) is its short range. Therefore, our results are essentially independent of the GOLDHABER model. Supposing e. g. that GELL-

MANN's interaction (1)—(2) would be the primary one, a muon-nucleon force of the same range $(2\,\varkappa)^{-1}$ would result according to Fig. 8.

4. Other kaonic interactions

According to our assumption the strongest kaonic interaction is the GOLDHABER—GYÖRGYI interaction (3) (or some of its practically equivalent variant). This interaction is responsible for the splitting off of the masses of the baryons with different strangeness values and for the splitting off of the masses of the electrons and muons.

It is quite obvious, however, that one must suppose beside this isoscalar (i. e. isospin-independent) interaction another isospin-dependent interaction too, describing the different behaviour of the Λ and Σ particles in certain reactions (and the $\Lambda-\Sigma$ mass difference), and the charge exchange scattering of the kaons. Several proposals have been made for the explicit form of such an isospin-dependent interaction, but all of them have the common feature that they have a coupling constant far less than g (i. e. unity) and approximatively equal to the electric charge.

Having analysed the mass spectrum of the hyperons G. GYÖRGYI [10] has supposed a combination of an isoscalar and isovector interaction in the form

$$H(x) = \frac{g^2}{\varkappa^2}\,\Phi^+\,(\overleftarrow{\partial}_i - \overrightarrow{\partial}_i)\,\Phi.\,\overline{\psi}\gamma_i\,\psi + \frac{k'^2}{\varkappa^2}\,\Phi^+\,(\overleftarrow{\partial}_i - \overrightarrow{\partial}_i)\,\vec{\tau}\,\Phi.\,\overline{\psi}\gamma_i\,\vec{\tau}\,\psi. \qquad (21)$$

The correct $\Lambda-\Sigma$ mass difference was obtained supposing $k' \sim {}^1/_{10}$. Assuming the universality of the kaonic interactions according to our proposal we should have had to introduce also a neutral muon if we wanted to maintain the form (21). The charge exchange scattering resulting from the isovector interaction is, however, contradicted by the experiments.

The charge exchange scattering of the kaons is an experimental fact. Its most natural explanation is a direct $K-\pi$ interaction. (It seems, experience does not allow avoidance of a third strong interaction [4]. In this case it seems more natural, however, to introduce a pion-kaon interaction, beside the pion-baryon and kaon-baryon interactions than to work with two different kaon-baryon interactions.) This assumption makes it understandable that nucleons can produce (by means of virtual pions) a charge exchange kaon scattering, but muons cannot.

Formerly several authors [17] supposed an isoscalar pion-kaon interaction. Recently PAIS has explained different phenomena by supposing a charge exchange $\overline{K}K\pi$ interaction [4]. If the hypothesis of PAIS concerning the opposite parity of K^+ and K^0 proved true, his interaction would explain the different behaviour of the Λ and Σ particles and the charge exchange kaon reactions in a satisfactory manner. For the explanation of these facts, however, there is no need giving up GELL-MANN's isotopic symmetry. Let us consider e. g. a direct coupling between the pion and kaon isospin currents

$$H(x) = \frac{k}{2\varkappa^2} \Phi^+ (\overleftarrow{\partial}_i - \overrightarrow{\partial}_i) \vec{\tau} \Phi \cdot \vec{\varphi} \times \partial_i \vec{\varphi} \tag{22}$$

as a third strong interaction. Here φ is the isovector operator of the pion field. In this case the charge exchange kaon-nucleon scattering

$$K^+ + n \rightarrow K^0 + p$$

should be described according to Fig. 9. (The analogous $K^0 + \mu^+ \rightarrow K^+ + \mu^0$ scattering and the scattering $\mu^+ + n \rightarrow p + \mu^0$ resulting from the first are, of course, forbidden; the muons have no pion clothes.) The S-matrix element corresponding to Fig. 9 is

$$\begin{aligned} S^2 = i \frac{\delta(p+q-p'-q')}{2\varkappa^2 \sqrt{q_0 q_0'}} \frac{kb^2}{2} [\bar{u}(p') \gamma_i (q_i + q_i') u(p) I_1(p-p') + \\ + i\bar{u}(p)(p_i + p_i')(q_i + q_i') u(p) I_2(p-p')] \end{aligned} \tag{23}$$

where

$$I_1(p-p') = 2i\pi^2 \int_0^1 \int_0^x \log \frac{\Lambda^2 x + m^2(1-x-2xy) - (p-p')^2(xy+y^2)}{K^2 x + m^2(1-x-2xy) - (p-p')^2(xy+y^2)} \, dy dx,$$

$$I_2(p-p) = 4i\pi^2 \int_0^1 \int_0^x [K^2 x + m^2(1-x-2xy) - (p-p')^2(xy+y^2)]^{-1} \, dy dx;$$

G, K^{-1} and Λ are the coupling constant of the pseudoscalar pion interaction, the Compton wave length of the pion and pionic cut-off parameter, respectively. (23) shows that in a certain approximation (22) is equivalent to a (non-local) charge exchange baryon-kaon interaction:

$$\begin{aligned} H(x) = \frac{ik'}{2\varkappa^2} \Phi^+ (\overleftarrow{\partial}_i - \overrightarrow{\partial}_i) \vec{\tau} \Phi \bar{\psi} \gamma_i \vec{\tau} \psi + \\ + \frac{k''}{2\varkappa^3} \Phi^+ (\overleftarrow{\partial}_i - \overrightarrow{\partial}_i) \vec{\tau} \Phi \bar{\psi} (\overleftarrow{\partial}_i - \overrightarrow{\partial}_i) \vec{\tau} \psi, \end{aligned}$$

where

$$k' = \frac{kG^2}{2(2\pi)^4} I_1(p - p'), \quad k'' = \frac{kG^2}{2(2\pi)^4} m \varkappa I_2(p - p').$$

According to the experiments *k*' is less than unity [10], therefore *k* is of similar order. In this model the isovector interaction occurring in (21) is a secondary effect caused by the pionic clothing of nucleons (just as the secondary electromagnetic interaction of the nucleons via their anomalous magnetic moments).

The cross section of the charge exchange *KN* scattering from (23) is

$$\sigma = \frac{k^2 G^4}{4(2\pi)^{10} \varkappa^4} \iint \Big\{ |I_1|^2 (q + q')^2 (m^2 + pp') - 2 |I_1|^2 (p(q + q'))(p'(q + q')) +$$
$$+ |I_2|^2 ([p + p'][q + q'])^2 (m^2 - pp') \Big\} \frac{\delta(p + q - p' - q')}{\sqrt{(pq)^2 - \varkappa^2 m^2}}$$
$$\delta(p'^2 + m^2)\, \delta(q'^2 + \varkappa^2)\, dp'\, dq'$$

the low energy limit of which is

$$\sigma \simeq \frac{2 k^2 G^4}{(4\pi)^5 \varkappa^2} \left| \log \frac{\Lambda}{m} \right|^2 .$$

Since, according to the experiments, the cross section of this charge exchange scattering is under 1 mb for low energies, *k* is indeed smaller than unity.

We do not want to continue here the further analysis of the consequences of the third strong interaction in the proposed from (22). We have shown above that the hypothesis of the universal fermion-kaon interaction (3) and the third strong interaction (22) together seem to be satisfactory for the description of the processes of the strange particles without raising any new problem in connection with the muons. It should be mentioned only that the coupling constant of the interaction (2) is less than unity, therefore the use of the perturbation theory seems to be allowed for the detailed calculations, facilitating the comparison of the charge exchange kaonic interactions with the experimental facts.

Beside the strong kaon interactions one has to introduce no doubt, also a weak kaonic interaction describing decay processes.

The universal weak interaction according to the theory of GELL-MANN and FEYNMAN has the form

$$H(x) = J_i(x)\, J_i(x), \tag{24}$$

where

$$J_i(x) = \Sigma f \left(\bar{\psi} \gamma_i \frac{1 + \gamma_5}{2} \psi' + \bar{\psi}' \gamma_i \frac{1 + \gamma_5}{2} \psi \right) + \dots$$

is the "weak current". Here the summation refers to different fermion pairs ($e\nu$; $\mu\nu$; pn). This has to be completed also with a pionic term of the form

$$f\varphi\tau_{+}\, \partial_i\, \varphi. \tag{25}$$

There is another term to be added to the weak current which would explain the strangeness non-conserving processes. **Gell-Mann** has proposed the following term

$$f'\left(\bar{\psi}_\Lambda \gamma_i\, \frac{1+\gamma_5}{2}\, \psi_P + \bar{\psi}_P \gamma_i\, \frac{1+\gamma_5}{2}\, \psi_\Lambda\right). \tag{26}$$

Experiments give, however, $f' < f$.

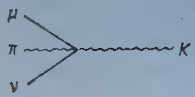


Fig. 10

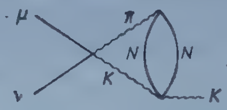


Fig. 11

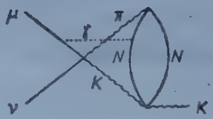


Fig. 12

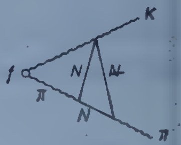


Fig 13

In the **Goldhaber—Györgyi** model Λ is a compound particle, therefore a current of the type (26) cannot be a primary one. Instead of (26) let us take the current

$$f' K^{+}\, \partial_i\, \pi^0 + \text{h. c.} \tag{27}$$

as proposed by **Sugawara** [18]. From the experimental values of the $K_{\mu 3}$ and K_{e3} decay modes one obtains (Fig. 10) $f' : f = 1 : 3$. The interaction (27) as an indirect process seems to be appropriate for the explanation of other strange particle decay processes.

We have to investigate separately the decay K_{μ_2}. The decay corresponding to Fig. 11 is forbidden by parity conservation [19]. Let us consider, however, the process corresponding to Fig. 12 obtained from Fig. 11 by inserting an extra photon line. This diagram contains an extra factor 1/137 and a diverging integral compared to the diagram of Fig. 11. It is possible that these factors together give the correct value of the K_{μ_2} decay probability.

The fact that $f' < f$ seems to contradict the universality of the weak interactions. This may be, however, a secondary renormalization effect. The other terms of J_i consist first of a current of the isospin component, which does not change during renormalization and second, of terms describing particles without strong interactions. (The constant of the weak muonic current is not affected by the strong kaonic interaction (3) since it has a vector character.) The current term (27) affects strongly interacting particles and differs in form from the other currents, therefore renormalization effect may not be excluded e. g. according to Fig. 13. Another two-bosonic interaction is supposed already by GELL-MANN [25], thus from that point of view [27] does not destroy the universality of the weak interactions.

The problem of the decay processes of strange particles can be treated, of course, in the spirit of the principle of the maximal weak interaction too.

5. Conclusion

We have postulated the existence of an intermediately strong universal fermion-kaon interaction ; universal means that the interaction has the same form with the same constants for baryons and muons. The consequences of this interaction were analysed in detail by supposing the GOLDHABER—GYÖRGYI form of the interaction, the main consequences, however, seem to be independent of the special form of the coupling. Our numerical results can be considered only as approximately correct, because (i) we have used perturbational approach for an interaction with coupling constant $g \sim 1$ and (ii) we have applied a cut-off procedure for a given unrenormalizable interaction which may give only approximatively correct results by its very crude nature, especially for energies comparable with the cut-off energy. This interaction seems to be able to explain the anomalously large muon mass without leading to other effects contradicting the experiment. The other consequences of this interaction seem to be just near to the present experimental possibilities.

Beside this strongest kaonic interaction we have mentioned two other types of kaonic interactions : (i) a second strong kaon-pion interaction with the coupling constant $\sim 1/10$ for the explanation e. g. of the charge exchange kaon-nucleon scattering and the $\Lambda - \Sigma$ differences and (ii) a weak kaonic interaction responsible for the decay processes of the strange particles.

These three types of interactions seem to be appropriate for the description of a large class of phenomena, further experimental and theoretical studies on similar problems are, of course, very desirable.

REFERENCES

1. R. Feynman and G. Speisman, Phys. Rev., **94**, 500, 1954.
2. E. Arnous and W. Heitler, Nuovo Cim., **2**, 1282, 1955 ; **11**, **443**, **1959**.
3. F. S. Crawford et al., Phys. Rev. Letters, **2**, 112, 1959.
4. A. Pais, Phys. Rev., **110**, 574, 1958 ; **112**, 624, 1958.
5. M. Goldhaber, Phys. Rev. Letters, **1**, 1521, 1958.
6. J. Schwinger, Ann. of Phys., **2**, 407, 1957.
7. W. S. Cowland, Nucl. Phys., **8**, 397, 1958.
   I. R. Gatland, Nucl. Phys., **9**, 267, 1958.
8. G. Marx and K. L. Nagy, Nucl. Phys., **12**, 125, 1958.
9. M. Goldhaber, Phys. Rev., **101**, 431, 1956.
10. G. Györgyi, Nucl. Phys., **10**, 197, 1959.
11. F. Károlyházy and G. Marx, Acta Phys. Hung., **10**, 421, 1959.
12. S. Fukui et al., II. Peaceful Atom Conf. Geneva, **30**, 237, 1958.
13. A. I. Alikhanian and F. R. Arutyunian, Nucl. Phys., **10**, 244, 1959.
14. A. W. Wolfendale et al., Proc. Phys. Soc., **A70**, 421, 1957.
15. W. L. Whittmore and R. P. Shutt, Phys. Rev., **88**, 1312, 1957.
16. M. L. T. Kannangara and G. S. Shrikantia, Phil. Mag., **44**, 1049, 1953.
17. S. Barsay, Phys. Rev., **109**, 2160, 1950 ; **110**, 743, 1958 ;
    J. Schwinger, Phys. Rev., **104**, 1164, 1956.
18. M. Sugawara, Phys. Rev., **112**, 2128, 1958.
19. S. Oneda and S. Kamefuchi, Nucl. Phys., **5**, 301, 1958.

ПРОБЛЕМА «АНОМАЛЬНОЙ» МАССЫ МЮОНОВ

Г. МАРКС и К. Л. НАДЬ

Резюме

В работе предполагается, что между мюоном и каоном существует такое же умеренно сильное взаимодействие, как между нуклонами и каонами. Это служит объяснением для «аномально» большой массы мюона. После фиксирования значений параметров, появляющихся при взаимодействии, открывается возможность для исследования других наблюдаемых последствий предложенного взаимодействия, как, например, для исследования упругого и неупругого столкновений мюон-нуклон, и аномального магнитного момента мюона. Вызванные предложенным взаимодействием «аномальные» эффекты малы и по-видимому не противоречат экспериментальным фактам. Наконец обсуждается вопрос других взаимодействий каона.

MESON-FERMION PV-INTERACTION IN THE THIRRING MODEL

By

G. Pócsik

INSTITUTE FOR THEORETICAL PHYSICS, ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

(Presented by K. F. Novobátzky. — Received 21. IX. 1959)

The PV-interaction of a self-coupled massless spinor field and a PS-meson field is discussed in one space dimension. It is proved that the field equations are exactly soluble. In the case of an unquantized (external) meson field the model is reducible to the Thirring model, but for a quantized meson field we get the well-known difficulty of the PV-coupling.

§ 1. Introduction

Lately interest in the non-linear unitary field theories has become lively. First of all we think of Heisenberg's new theory [1] and Kita's attempt [2]. While Heisenberg's theory is characterized by the extension of metric (the change of the commutation relations) and the rejection of Lagrange formalism, Kita — going more conservative ways — starts from a basic spinor field satisfying a Dirac-like equation written in the curved space and desires to consruct the quantities γ^μ, $g^{\mu\nu}$, $T^{\mu\nu}$ from this universal field.

For the study of the structure of the relativistic field theories it seems interesting to examine the $g\bar{\psi}(\bar{\psi}\psi)\psi$ selfaction of a massless spinor field by means of the usual commutation rules. Thirring [3] and Glaser [4] have shown that such a model is exactly soluble. However, the model is exactly soluble in the case of the interaction of the ψ-field and a vector field, too [5]. Otherwise, it also turns out that the model, essentially, is reducible to the Thirring model [6]. As in one space dimension there is no electromagnetic field, the interacting vector field can be only a vector meson field.

In this paper, besides the self-action, a meson-fermion derivative coupling is supposed. We are examining whether the field equations can be solved exactly and what processes occur. In § 2 some general statements will be made and the case of an unquantized and in § 3 that of the quantized meson field will be surveyed.

§ 2. Interaction with an external meson field

Let us consider the free meson field $\Phi(x, t) = \Phi^+(x, t)$ for which

$$(\Box - \mu^2)\Phi = 0;$$

$$[\Phi(1), \Phi(2)]_{-} = -i\,D(1-2), \;\; D(x,t) = (2\pi)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p \exp(i\,px) \cdot$$
$$\cdot (p^2+\mu^2)^{-\frac{1}{2}} \sin (p^2+\mu^2)^{\frac{1}{2}}\, t$$

and the free spinor field $\varphi(x, t)$ for which

$$-\,i\,\gamma^{\mu}\,\partial_{\mu}\,\varphi = 0\,;$$
$$[\varphi_1(v), \varphi_1^{+}(v')]_{.} = \delta(v-v'), \;\; [\varphi_2(u), \varphi_2^{+}(u')]_{+} = \delta(u-u'),$$
$$[\varphi_{\lambda}, \varphi_{\nu}]_{+} = 0 \;\; (\lambda, \nu = 1, 2), \;\; [\varphi_1, \varphi_2^{+}]_{+} = 0. \;\; (u = x+t, \; v = x-t)$$

The latter is satisfied by

$$\varphi_{1,2} = (2\,\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p\, c_{1,2}(p) \exp(ipv, u)\,; \;\; \begin{matrix} [c_{\lambda}(p), c_{\nu}^{+}(p')]_{+} = \delta_{\lambda\nu}\,\delta(p-p') \\ [c_{\lambda}, c_{\nu}]_{+} = 0. \qquad (\lambda, \nu = 1, 2) \end{matrix} \tag{1}$$

(We shall use the same abbreviations and representations as in [4].)

Let us suppose the coupling

$$\mathscr{H}_I\,(x,t) = g\,\bar{\varphi}\,(\bar{\varphi}\,\varphi)\,\varphi + G\,\bar{\varphi}\,\gamma_5\,\gamma^{\nu}\,\varphi\,\partial_{\nu}\,\Phi,$$

where g, G are dimensionless coupling constants and that $\Phi(x, t)$ vanishes at $x, t = \pm\infty$ (namely, at $t = -\infty(+\infty)$ the second interaction is not yet switched on (off)). $\mathscr{H}_I(x, t)$ can also be written in the form

$$\mathscr{H}_I\,(x,t) = -\left\{ 2\,g\,\varrho_1\,\varrho_2 + G\left[\varrho_1\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t}\right)\Phi + \varrho_2\left(\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial t}\right)\Phi\right]\right\}, \tag{2}$$

here $\varrho_{\tau} = \varphi_{\tau}^{+}\,\varphi_{\tau}$.

Now, let us turn to the HEISENBERG representation

$$\psi_{\tau}(x,t) = U^{+}(t)\,\varphi_{\tau}(x,t)\,U(t), \quad \Phi_H(x,t) = U^{+}(t)\,\Phi(x,t)\,U(t) \tag{3}$$

by means of the well-known unitary operator $U(t)$ which is the solution

$$U(t) = P \exp\left(-i \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{\infty} d^2 x_1\, \mathscr{H}_I\,(1)\right) \tag{4}$$

(P is a time-ordering) of the equation

$$\dot{U}\,(t) = -\,i \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \mathscr{H}_I\,(x,t)\,U(t) \qquad (U(-\infty) = 1).$$

From (3) two very important facts follow at once. 1., ψ, Φ_H satisfy the corresponding commutation relations of the free fields for $t = t'$. That is, if the free fields $k_1(x, t)$, $k_2(x, t)$ are satisfying the condition

$$[k_1(x, t), k_2(x', t)]_\pm = c\text{-number},$$

then their pictures, the HEISENBERG operators $h_1(x, t)$, $h_2(x, t)$, too, are satisfying this condition

$$[h_1(x, t), h_2(x', t)]_\pm = U^+(t)\,[k_1(x, t), k_2(x', t]_\pm\, U(t) = c\text{-number}.$$

2., As in the THIRRING model, we have two constants of motion relating to the numbers of particles. That is, because of (2), (4), (1) we get

$$Q_\tau = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\, \psi_\tau^+ \psi_\tau = U^+(t) \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\, \varphi_\tau^+ \varphi_\tau U(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\, \varrho_\tau = \text{constant}.$$

We have used the fact that the ϱ's are c-numbers with respect to each other[7]. The differential form of our conservation laws is

$$\partial_\mu (\overline{\psi} \gamma^\mu \psi) = 0, \qquad \partial_\mu (\overline{\psi} \gamma_5 \gamma^\mu \psi) = 0.$$

After these general remarks let us see what happens if Φ is a given space-time function. We shall show that the model, essentially, is reducible to THIRRING's.

Instead of the direct calculation of (3), ψ is calculated in the following way. It seems from (3) that ψ is the general solution of the equation

$$-i\gamma^\mu \partial_\mu \psi + 2g(\overline{\psi}\psi)\psi + G\gamma_5\gamma^\mu \psi \partial_\mu \Phi = 0. \tag{5}$$

Let us turn to another ψ by the transformation

$$\psi_T = \exp(-iG\gamma_5 \Phi)\cdot \psi. \tag{6}$$

This ψ_τ satisfies the HEISENBERG equation. Namely, using (5) one obtains

$$-i\gamma_2\gamma^\mu \partial_\mu \psi_T = -G\gamma_2\gamma^\mu\gamma_5 \partial_\mu \Phi \cdot \psi_T - \exp(-iG\gamma_5\Phi)\cdot \gamma_2 (2g(\overline{\psi}\psi)\psi +$$
$$+ G\gamma_5\gamma^\mu \psi \partial_\mu \Phi) = -2g\exp(-iG\gamma_5\Phi)\cdot\gamma_2(\overline{\psi}\psi)\psi = -2g\gamma_2(\overline{\psi}_T\psi_T)\psi_T, \tag{7}$$

since

$$2(\overline{\psi}\psi)\psi = (\overline{\psi}\gamma_\mu\psi)\gamma^\mu\psi, \quad \overline{\psi}\gamma_\mu\psi = \overline{\psi}_T\gamma_\mu\psi_T.$$

Thus, the solution of (5) can be expressed in covariant form by explicit functionals of the free fields

$$\psi(1) = \exp(i G \gamma_5 \Phi) \cdot \Big[P_1 \varphi(1) \exp\Big(2g \int_{-\infty}^{\infty} d^2 x_2\, \varphi(2)\, S_R(1-2)\, P_2 \varphi(2)\Big) +$$

$$+ P_2 \varphi(1) \exp\Big(2g \int_{-\infty}^{\infty} d^2 x_2\, \varphi(2)\, S_R(1-2)\, P_1 \varphi(2)\Big)\Big].$$

$P_{1,2}$ mean the projection operators $\frac{1}{2}(1 \pm \gamma_5)$ and $S_R(x, t)$ is the retarded free particle Green's function

$$S_R(x, t) = i \gamma^2 \Theta_+(t)\, \delta(x + \gamma_5 t), \qquad \Theta_+(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

satisfying the inhomogeneous equation

$$-i \gamma^\mu \partial_\mu S_R(x, t) = \delta(x)\, \delta(t).$$

Now, it still remains to examine the operator $S = U(+\infty)$. Φ is a c-number, therefore one sees from (2) that $[\mathscr{H}_I(1), \mathscr{H}_I(2)] = 0$, consequently, P may be left out in (4). Furthermore, because of the conservation equations

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^2 x\, \overline{\varphi} \gamma_5 \gamma^\nu \varphi\, \partial_\nu \Phi = 0.$$

Consequently, S is equal to the operator S_T of Thirring's model

$$S = S_T = \exp(i g\, Q_1 Q_2).$$

This is in accordance with the expectation.

§ 3. Interaction with a quantized meson field

If Φ is quantized, we get from (3) that

$$(\Box - \mu^2)\, \Phi_H = 0,$$
$$-i \gamma^\mu \partial_\mu \psi + (2g - G^2)(\overline{\psi}\psi)\, \psi + G \gamma_5 \gamma^\mu \partial_\mu \Phi_H \cdot \psi = 0.$$

It is clear that $\Phi_H = \Phi_{cut} = \Phi$ namely, the outgoing meson field and S are commutable. From this and the conservation of $Q_{1,2}$ one would think $S = S_T$, but further below just the very opposite of this will be shown to be the case.

Considering the determination of ψ, we should like to seek such a matrix $\mathscr{L}(\Phi)$ which transforms ψ into GLASER's solution

$$\psi_T = \mathscr{L}(\Phi)\,\psi.$$

According to the sequence (7) it is clear that if $\mathscr{L}$ is satisfying the conditions

$$\begin{gathered} -i\gamma^\mu \partial_\mu \mathscr{L} = G\,\gamma_5 \gamma^\mu \mathscr{L}\,\partial_\mu \Phi, \\ [\mathscr{L}, \gamma_5]_- = 0, \qquad \mathscr{L}^+ = \mathscr{L}^{-1}, \end{gathered}$$

then ψ_T is the GLASER solution $\left(\text{with } g - \frac{G^2}{2}\right)$. For the only $\mathscr{L} = \{ \mathscr{L}_{\lambda\nu} \}$ it is assured in advance that

$$[\mathscr{L}_{\mu\nu}(x', t),\ \mathscr{L}^+_{\varrho\sigma}(x, t)]_- = [\mathscr{L}_{\mu\nu}(x'\, t),\ \mathscr{L}_{\varrho\sigma}(x, t)]_- = 0.$$

The first two conditions are, evidently, satisfied by the matrix

$$\mathscr{L}(\Phi) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-iG)^n \prod_{\substack{j=n \\ (x_0, t_0) \equiv (x, t)}}^{1} \int_{-\infty}^{\infty} d^2 x_j \left[i\, S_R(\{j-1\} - j)\, \gamma_5 \gamma^\nu \frac{\partial \Phi(j)}{\partial x_j^\nu} \right].$$

For the verification of unitarity of $\mathscr{L}$ we need $\mathscr{L}_{\mu\nu}$. Let us consider a typical member of $\mathscr{L}$:

$$\Gamma_n = i \int_{-\infty}^{\infty} d^2 x_n\, S_R(\{n-1\} - n)\, \gamma_5 \gamma^\nu \frac{\partial \Phi(n)}{\partial x_n^\nu}.$$

Substituting S_R we obtain

$$\begin{aligned} \Gamma_n = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dx_n\, dt_n \Big\{ & P_1\, \delta(v_n - v_{n-1}) \left(\frac{\partial}{\partial x_n} + \frac{\partial}{\partial t_n} \right) \Phi(n) + \\ & + P_2\, \delta(u_n - u_{n-1}) \left(\frac{\partial}{\partial x_n} - \frac{\partial}{\partial t_n} \right) \Phi(n) \Big\}, \end{aligned}$$

or, integrating with respect to u_n resp. v_n we arrive at the form

$$\begin{aligned} \Gamma_n = {} & P_1 \int_{-\infty}^{u_{n-1}} du_n \frac{\partial}{\partial u_n} \Phi\left(\frac{u_n + v_{n-1}}{2}, \frac{u_n - v_{n-1}}{2} \right) + \\ & + P_2 \int_{v_{n-1}}^{\infty} dv_n \frac{\partial}{\partial v_n} \Phi\left(\frac{u_{n-1} + v_n}{2}, \frac{u_{n-1} - v_n}{2} \right) \end{aligned}$$

Since projection operators appear in all the Γ's and $\delta(v_j - v_{j-1})$'s $(\delta(u_j - u_{j-1})$'s) and beside P_1 (P_2), it is easy to see that

$$\mathscr{L} = P_1\left(1 + \sum_{n=1}^{\infty}(-iG)^n \prod_{\substack{j=n \\ u_0 \equiv u}}^{1} \int_{-\infty}^{u_{j-1}} du_j \frac{\partial}{\partial u_j} \Phi\left(\frac{u_j + v}{2}, \frac{u_j - v}{2}\right)\right) + P_2\left(1 + \right.$$

$$\left. + \sum_{n=1}^{\infty}(-iG)^n \prod_{\substack{j=n \\ v_0 \equiv v}}^{1} \int_{v_{j-1}}^{\infty} dv_j \frac{\partial}{\partial v_j} \Phi\left(\frac{u + v_j}{2}, \frac{u - v_j}{2}\right)\right).$$

By this formula the unitarity of $\mathscr{L}$ is proved.

At the same time we have also arrived at the required solution

$$\psi_1 = \varphi_1(v) \exp\left| i\left(g - \frac{G^2}{2}\right) \int_{-\infty}^{u} \varrho_2(u')\, du' \right| \cdot U \exp\left[iG \int_{-\infty}^{u} \frac{\partial}{\partial u'} \Phi\left(\frac{u' + v}{2}, \frac{u' - v}{2}\right) du' \right|,$$

$$\psi_2 = \varphi_2(u) \exp\left| i\left(g - \frac{G^2}{2}\right) \int_{v}^{\infty} \varrho_1(v')\, dv' \right] \cdot V \exp\left| iG \int_{v}^{\infty} \frac{\partial}{\partial v'} \Phi\left(\frac{u + v'}{2}, \frac{u - v'}{2}\right) dv' \right|.$$

where $U(V)$ means ordering with respect to $u(v)$. The covariant form of ψ is

$$\psi(0) = \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} G^n \prod_{j=1}^{n} \int_{-\infty}^{\infty} d^2 x_j \left[S_R(\{j-1\} - j)\, \gamma_5 \gamma_\mu \frac{\partial \Phi(j)}{\partial x_j^\mu} \right]\right) \cdot$$

$$\cdot \left(P_1 \varphi(0) \exp\left[(2g - G^2) \int_{-\infty}^{\infty} d^2 x_1 \bar{\varphi}(1)\, S_R(0-1)\, P_2 \varphi(1)\right] + \right.$$

$$\left. + P_2 \varphi(0) \exp\left[(2g - G^2) \int_{\infty}^{\infty} d^2 x_1 \varphi(1)\, S_R(0-1)\, P_1 \varphi(1)\right]\right).$$

This is somewhat complicated, but, at the same time it is the exact solution in which the meson field is not mixed with the fermion field. This is fatal for the outgoing fermion waves.

The outgoing fermion waves are obtainable from the integral

$$\psi_{out}(1) = \varphi(1) + \int_{-\infty}^{\infty} d^2 x_2\, S(1-2) \left| (2g - G^2)\, \bar{\psi}\psi + G \gamma_5 \gamma^\nu \frac{\partial \Phi(2)}{\partial x_2^\nu} \right] \psi(2),$$

where

$$S(x, t) \equiv S_A - S_R = -i \gamma^2 \delta(x + \gamma_5 t).$$

It may be found by calculation, but also one immediately sees that

$$\psi_{out_1}(x, t) = \varphi_1(v) \exp\left| i\left(g - \frac{G^2}{2}\right) Q_2 \right| \cdot U \exp\left| iG \int_{\infty}^{\infty} du' \frac{\partial}{\partial u'} \Phi\left(\frac{u' + v}{2}, \frac{u' - v}{2}\right)\right|$$

$$\psi_{out_2}(x,t) = \varphi_2(u) \exp\left[i\left(g - \frac{G^2}{2}\right) Q_1\right] \cdot V \exp\left[iG \int_{-\infty}^{\infty} dv' \frac{\partial}{\partial v'} \Phi'\left(\frac{u+v'}{2}, \frac{u-v'}{2}\right)\right].$$

(Obviously $\psi_{out_\tau}(x, +\infty) = \psi_\tau(x, +\infty)$ and $\partial_u \psi_{out_1} = 0, \partial_v \psi_{out_2} = 0.$)

According to the former formula ψ_{out_τ} contains $\psi_{T\,out_\tau}$ leading to THIRRING's model and ordered exponential expressions diverging linearly in second order.

The fact that in first order S equals S_T shows that also in the case of PS-coupling, $S = S_T$ in first order.

We should like to return at a later occasion to the renormalization of the considered model.

I am grateful to Dr. K. L. NAGY for his remarks.

REFERENCES

1. H. P. DÜRR, W. HEISENBERG, H. MITTER, S. SCHLIEDER, K. YAMAZAKI, Zeitsch. f. Naturf., **14a**, 441, 1959.
2. H. KITA, Progr. Theor. Phys., **19**, 454, 1958.
   H. YUKAWA, Annual International Conference on High Energy Physics at CERN, 1958.
3. W. E. THIRRING, Ann. Phys., **3**, 91, 1958 ; Nuovo Cim., **9**, 1007, 1958.
4. V. GLASER, Nuovo Cim., **9**, 990, 1958.
5. I. BIAŁYNICKI—BIRULA, Nuovo Cim., **10**, 1150, 1958.
6. V. GLASER—B. JAKŠIC', Nuovo Cim., **11**, 877, 1959.
7. T. PRADHAN, Nucl. Phys., **9**, 124, 1958/59.
   F. L. SCARF, Nucl. Phys., **11**, 475, 1959.

PV-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЗОНА И ФЕРМИОНА В МОДЕЛИ ТИРРИНГА

Г. ПОЧИК

Резюме

В работе рассматривается PV-взаимодействие самосопряженного, безмассового спинорного и PS-мезонного полей в одноразмерном пространстве. Показывается далее, что уравнения поля имеют точное решение. В случае неквантованного (внешнего) мезонного поля модель переходит в модель Тирринга; однако, в случае квантованного мезонного поля появляется хорошо известный недостаток PV-связи.

THE EFFECT OF ULTRASONIC IRRADIATION ON ELECTROLUMINESCENT PANELS*

By

J. WEISZBURG and P. GREGUSS JR.

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION TECHNIQUE AND RSRI ULTRASONIC RESEARCH LABORATORY, BUDAPEST

(Presented by G. Szigeti — Received 23. X. 1953)

The authors found that electroluminescent panels in ultrasonic field showed a yellow discolouration, the degree of which was depending on the intensity of the ultrasonic field. This effect can be interpreted by the alteration of field strength within the electroluminescent panel in consequence of its local heating.

For the purpose of measuring the intensity distribution of sound and ultrasonic fields there are several well-known procedures [1, 2]. The tendency is to make the intensity distribution visible, because then the clearest, quickest and most perspicuous measuring can be performed. A known method for this purpose is, e. g. projecting the sound or ultrasonic field on the electroluminescent screen during its afterglow period, so that on the screen a short light pulse is to be observed the local intensity of which is proportional to the field intensity [3], [4]. The disadvantage of this method is partly, that during the short period of scintillation there is no time to survey the picture and partly, it is not possible to follow the variations in time of the field. The dimness of the picture renders difficult not only the observation but the fixation (e. g. the photography) of the picture too. Starting from the consideration that on an electroluminescent panel biased just under the lighting threshold field strength, under the influence of sound, more precisely of ultrasonic sound, radiated on the panel, an illumination proportional to the sound intensity can take place, we tried to make the ultrasonic field on the electroluminescent panel visible. The luminescent powder embedded in the dielectric medium of the panel was a zinc sulfide prepared by the procedure known from the literature [5]. The ZnS was activated by copper and lead, and depending on the quanta of the activators, it emitted a green or blue light. The panel itself was constructed on the basis of the invention of Prof. Dr. E. NAGY and Dr. J. SZABÓ in the Industrial Research Institute for Telecommunication Technique [6]. The construction of the panel is profiled in Fig. 1.

This kind of panel construction differs from the usual types insofar as $BaTiO_3$, TiO_2 or another powdered filling material of high dielectric constant is mixed into its matrix layer containing the luminescent powder, that is into the dielectric medium. By this method one wishes to promote increase of the field strength influencing the luminescent powder in proportion to the increased dielectric constant of the binder-filler mixture.

---

* Some of the results published in this article were briefly reported by one of the authors (J. W.) at the Second Acoustic and Ultrasonic Colloquium in Budapest (7—8. April, 1959).

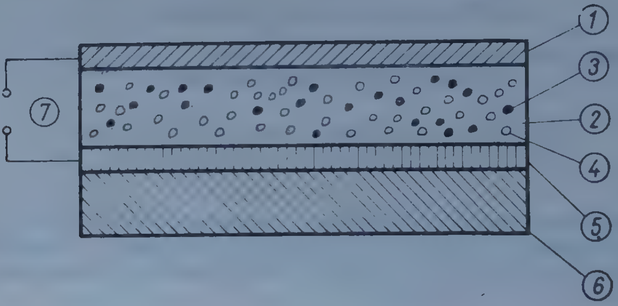


Fig. 1. Construction of an electroluminescent panel with titanate filling material. (1) Back metal electrode. (2) Organic binder. (3) TiO_2 grains. (4) ZnS grains. (5) Transparent conducting layer. (6) Glass base plate. (7) Electrodes

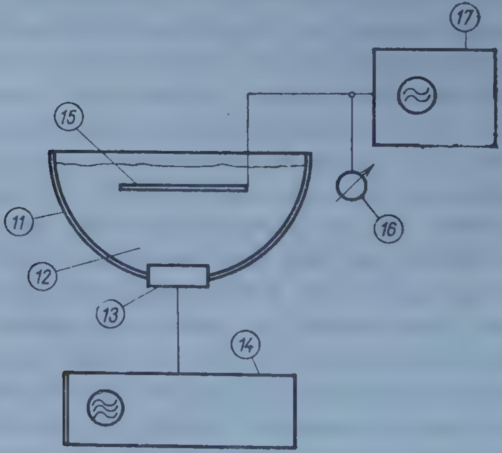
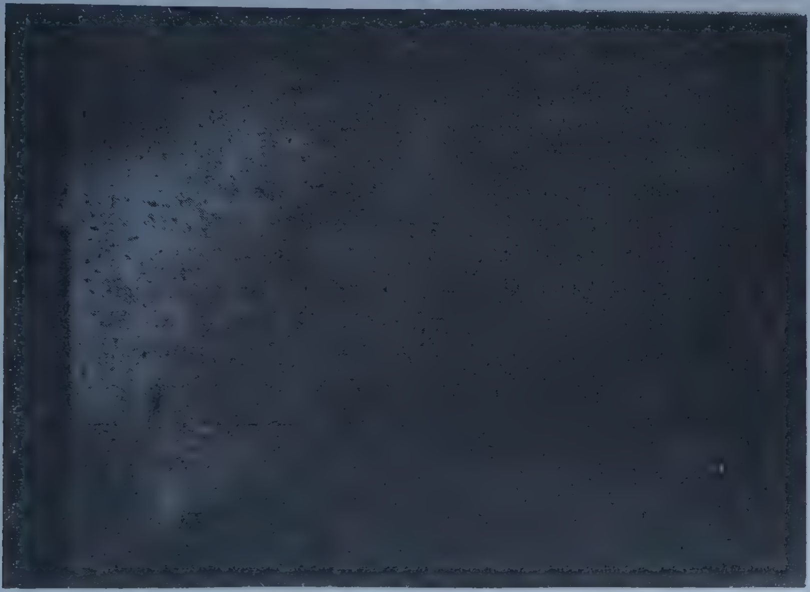


Fig. 2. Schematical experimental arrangement. (11) Reservoir. (12) Oil bath. (13) Oscillator crystal. (14) High-frequency generator. (15) Electroluminescent panel. (16) Valve voltmeter. (17) Low-frequency generator

In the course of our examinations we succeeded in finding an effect which may be used as a starting point for the realization of our aim. We irradiated the panels by ultrasonic sound in an arrangement to be seen in Fig. 2.

When using a voltage so that our green or blue lighting panels gave a medium light, — this happened at an excitation with about 220 V, 50—5000 c/s — under the influence of an ultrasonic irradiation, 50 to 80 sec after the beginning of the irradiation, in the places, where the panel was touched by ultrasound and depending on the sound intensity, the blue or green colour of the electroluminescence turned into yellow. This yellow colour gave a good contrast figure, especially with a blue background. From one of these blue lighting panels the following photograph was taken with a yellow colour filter.

The yellow intensity map of the ultrasonic field is still visible for some minutes after stopping the ultrasonic irradiation and the light of the panel gets back only slowly its original blue colour. The yellow discolouration of



ig. 3. Photograph of an ultrasonic field. The photograph was taken with a Schott OG 1 olour filter. The electroluminescent panel makes with the sound propagation direction an angle of about 10°

he panel's light is also observable, when it is exposed at first to an ultrasonic rradiation for 1—2 minutes and thereafter the ultrasonic field turned off and he audio-frequency supply voltage of the electroluminescence switched on. n the course if the experiments it could be proved beyond doubt that the henomenon was caused by ultrasonic irradiation, but, it is not yet entirely leared up how this effect was produced. In any case, the fact, that the effect s caused by ultrasonic irradiation, made it probable that it is a result of heat, r of pressure, or possibly of the influence of piezoelectric phenomena on the aterials of the electroluminescent panel. Starting from this, we examined the elevant materials of the electroluminescent panel.

It is known that in the case of ZnS, increasing the temperature, the pho-oluminescent light decreases [7], while in electroluminescent excitation generally it has been found that the intensity of light decreases rather quickly at temperatures higher than room temperature [8, 9]. Therefore we examined the electroluminescent panel at photoluminescent excitation. In this case we did not find any difference, either in intensity or in colour, between the ultrasonically irradiated and not irradiated surface parts. On the basis of this experiment we had to put aside the hypotheses explaining the yellow light as a change in the ZnS emission for one reason or another. This disagrees also with the fact that the electroluminescent spectrum of ZnS activated with lead and copper — as far as we know up to now — [10, 11] — consists only of a green and a blue band.

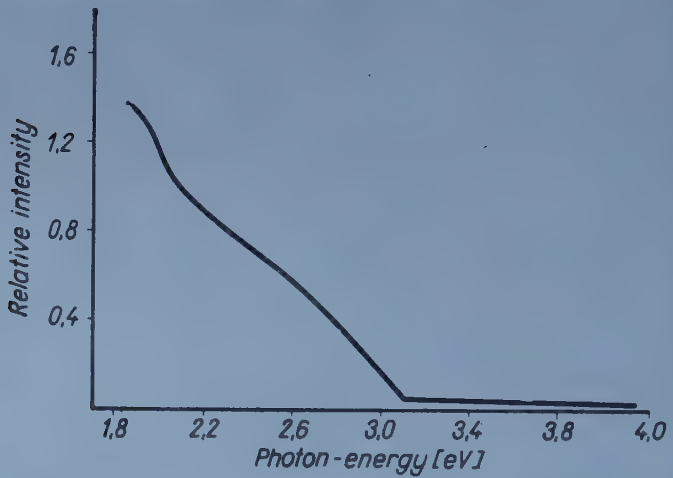


Fig. 4. Electroluminescent emission spectra of $BaTiO_3$, resp. TiO_2, according to HARMAN [14]

Instead of ZnS it seemed to be more promising to elucidate the role of TiO_2 used as a filler. This material was examined by HARMAN from the point of view of electroluminescence [12, 13, 14]. In his recent publication he states that the electroluminescent spectrum of TiO_2 is generally like that of the following Figure, i. e. the greater part of the emission is within the yellowish-red spectral range.

It seemed to be an obvious hypothesis to attribute the appearing yellowish light to the TiO_2. In order to prove this hypothesis, first we wanted to examine the light of an electroluminescent panel filled only with TiO_2. We wish to point out that the electroluminescent properties of the TiO_2 used by us agree with those used by HARMAN. This experiment of us was unsuccessful, because — in consequence of the great difference of the dielectric constants of the TiO_2 and of the used binder — we were not able to produce the necessary field strength on TiO_2 without breakdown of the binder. Namely, one must take into consideration that in electroluminescent cells, in the dielectric medium of which besides TiO_2 there is ZnS too, the field strength on TiO_2 is about 50% higher, because of the higher value of the dielectric constant of the mixed dielectric medium in its ambiency. In any case, not even this higher field strength gives in itself a visible yellow light without ultrasonic irradiation and so the question arises, how ultrasound contributed to the yellow light. Regarding this problem we can rely on two observations of HARMAN.

According to these observations in the course of his examinations performed on Ba TiO_3 crystals and not yet published he found that the crystals biased by direct or alternate current to the light threshold, a voltage of a very small but different frequency causes great light phenomena. The threshold of the lighting voltage was of a value of many ten volts. According to our earlier observations, the electroluminescent cells constructed by the NAGY—SZABÓ method emit a sound of a frequency corresponding to the employed alternate current. We checked this fact by adequate measuring. Thus it is proved that TiO_2 embedded in the electroluminescent cell has piezoelectric properties. (HARMAN has already called attention to the relation between these properties and the electroluminescent effect.)

Summing up what has been said till now, the most probable explanation of the yellow discolouration observed on electroluminescent panels is the following :

In the blue (or green) lighting electroluminescent panel operating at a voltage of a frequency range from 50 to 5000 c/s, just because of its construction, — from the point of view of lighting — ZnS is in an advantageous situation, while on the TiO_2 embedded in the dielectric medium of the panel as a filler, having piezoelectric and electroluminescent properties, the field strength does not reach — only at best it approaches — the threshold value of field strength necessary to light. Under the circumstances the electroluminescent panel is touched by ultrasonic radiation, which causes the rise in temperature first of the electroluminescent panel and then together with it that of the embedded luminescent powder and filling material grains too. As is well known, the dielectric constant of TiO_2 is, over a temperature higher than the room-temperature, very heat-dependent, more exactly, with the rise of temperature it quickly decreases [15]. It is also known [16] that the dielectric constant of titanates depends also on field strength and it decreases, when the field strength rises (Fig. 5). As in consequence of the rise in temperature and with the decrease of the dielectric constant the field strength on TiO_2 grains rises, this process results in the further decrease of the dielectric constant. In consequence of these processes the field strength on the ZnS grains decreases, thus besides through the unfavourable influence of the rise in temperature, their light emission decreases. On the TiO_2 grains the field strength exceeds the value of the lighting threshold voltage and then the typical yellowish colour appears.

On the basis of the experiments performed till now it seems to be the most interesting : from the ultrasonic point of view to develop an adequate method for the measuring of the distribution of fields and from the electroluminescent point of view to extend the investigation of electroluminescence of piezoelectric materials. The fact that in some materials the good dielectric properties, the piezoelectric and electroluminescent characteristics are in such close connection with each other, calls forth many practical consequences. So, e. g. with a view to its duration of life, an electroluminescent lamp, the solid-dielectric of which contains piezoelectric material, behaves probably unfavourably, while at the same time in cells of liquid dielectric used in the course of the experiments perhaps just by using piezoelectric materials, which caused flows, the premature sedimentation of the luminescent powder grains suspended in the liquid dielectric could be decelerated.

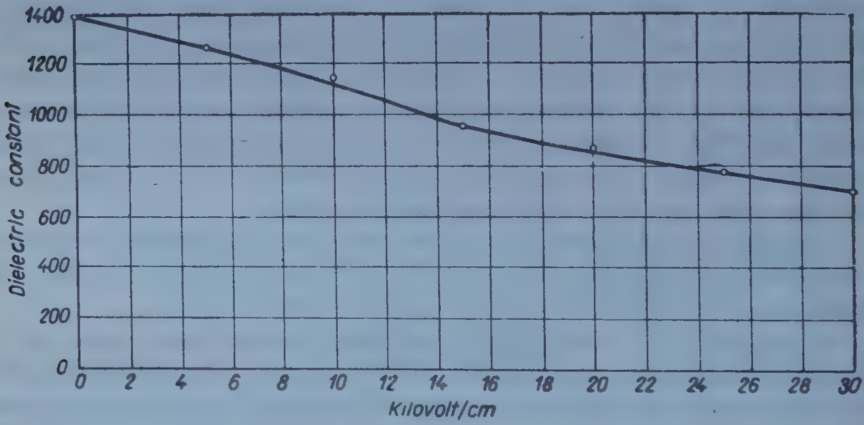


Fig. 5. Field-strength dependence of the dielectric constant of titanate-ceramic [16]

Acknowledgement

We wish to thank the Direction and collaborators of the Railway Scienti-ic Research Institute, the Industrial Research Institute for Telecommunifcation Technique and the Research Institute for Technical Physics for facilitie to carry out these experiments.

REFERENCES

1. P. Bergmann, Der Ultraschall, S. Hirzel Verlag, Zürich, 1954.
2. P. Greguss, Sonokémia (in Hungarian), Institute of Extension Courses for Engineers, Bp. 1956.
3. A. Eckhardt und O. Lindig, Ann. Physik, 7, 410, 1950.
4. L. A. Petermann and P. B. Onceley, Proc. nation electron. Conf. USA, 1955.
5. H. H. Homer, R. M. Rulon and K. H. Butler, J. Electrochem. Soc., **100**, 566, 1953.
6. E. Nagy und J. Szabó, Austrian Patent 194977.
7. G. F. J. Garlick, Luminescent Materials, Oxford, University Press, 1949.
8. J. Mattler, C. R. Acad. Sci., **239**, 1616, 1954; J. Physique Rad. **17**, 42, 1956; J. Physique Rad., Coll. de Lum. No. 23, 1956.
9. C. F. Alfrey, J. Physique Rad., Coll. de Lum., No. 22, 1956.
10. G. Destriau and H. F. Ivey, Proc. I. R. E. **43**, 1911, 1955 .
11. J. Weiszburg, J. Schanda and Z. Bodó, Phil. Mag., **8**, 430, 1959.
12. G. G. Harman and R. L. Raybold, Phys. Rev., **104**, 1498, 1956.
13. G. G. Harman, Rev. Sci, Inst., **28**, 127, 1957.
14. G. G. Harman, Phys. Rev., **111**, 27, 1958.
15. G. I. Szkanavi, Physics of Dielectrics, (Hungarian translation) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.
16. W. P. Mason, Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics, D. van Nostrand Co. Inc. New York, 1956.
17. P. Greguss and J. Weiszburg, Acustica **9**, 183, 1959.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПАНЕЛИ

Я. ВЕЙСБУРГ и П. ГРЕГУШ

Резюме

На электролюминесцентной панели, помещенной в ультразвуковое поле, авторы наблюдали желтоватое изменение окраски, интенсивность которого зависит от интенсивности ультразвукового пространства. Данное изменение окраски можно интерпретировать изменениями напряженности поля внутри панели, появляющимися вследствие местного нагрева электролюминесцентной панели.

PROBABILISTICALLY INTERPRETABLE FIELD THEORIES WITH AN INDEFINITE METRIC

By

K. L. NAGY

INSTITUTE FOR THEORETICAL PHYSICS OF THE ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

(Presented by K. F. Novobátzky. — Received: 26. IX. 1959)

Methods of constructing "physical" S-matrices are investigated in field theories with an indefinite metric which are not immediately probabilistically interpretable. Procedures are proposed leading to physical S-matrices through equations which make possible the probabilistical interpretation for each time instant. The physical S-matrices thus constructed, however, do not fulfil the causality requirement.

If in a quantum field theory the commutation relations cannot be expressed in the usual form; i. e. if, essentially, in the expression

$$[a(k), a^*(k')]_\pm = \delta(k - k')$$

on the right hand side instead of the usual δ-function a non-positive definite function appears, the theory has to be quantized by means of indefinite metric.

Field theories with an indefinite metric were constructed for two different reasons. Either it became clear that certain theories cannot be quantized in a consistent way but by using indefinite metric, as was the case with the quantum electrodynamics [1], with field theories having higher order Lagrangians [2], and with the LEE model [3], or an indefinite metric was brought in deliberately at the very beginning of building up a theory. This happened in the case of the HEISENBERG's theory [4], in the case of a proposal of BOGOLJUBOV et al. [5] and in a proposal of MARKOV [6]. The reason why indefinite metric was introduced in these latter theories was to obtain a divergence-free theory, which — when the S-matrix does not contain extra form-factors — can be achieved because of the properties of ϱ, e. g. in

$$\Delta'_F = \int dm^2 \varrho(m^2) \Delta_F(m),$$

only by introducing indefinite metric.*

When an indefinite metric is used, the whole Hilbert space H of the state vectors consists of two (orthogonal) subspaces H_p and H_n with projection operators P_p and $P_n = 1 - P_p$, respectively. H_p contains the physical states with only positive norm, H_n the non-physical ones. In H_n the norm may be positive, negative or zero. The problem of dividing the whole space into two subspaces was analyzed in general — considering only the general properties of the Hilbert space — by UHLMANN [7], showing that the decomposition is in a certain sense arbitrary. Other physical properties of the model considered, however, may determine the two subspaces, (in quantum electrodynamics e. g. all states containing at least one scalar or longitudinal photon belong to H_n, the others to H_p, etc.) thus this ambiguity can be resolved. States of H_n lead to non-physical results i. e. to negative probabilities.

---

* In a theory having a higher-order Lagrangian the infinities may disappear just because of this principle.

There is no problem with negative scattering probability in a theory, where

$$
{}_p\langle | P_p S^{+} P_p S P_p | \rangle_p = 1, \quad | \rangle_p = P_p | \rangle, \quad {}_p\langle | \rangle_p = 1,
$$
$$
| \rangle_p \text{ is arbitrary in } H_p. \tag{1}
$$

S is the S-matrix. This ensues in quantum electrodynamics, in the LEE model, the dipol ghost case [8] and in HEISENBERG's theory. (1) is certainly not true in the LEE model the discrete ghost case, in a theory with higher-order Lagrangian and in BOGOLJUBOV's proposal. (MARKOV's proposal has not been worked out in detail as yet.) The condition of the fulfilment of (1) was examined by ASCOLI and MINARDI [9], [10] and by UHLMANN [11].

Thus if (1) is not fulfilled and still we want to obtain a probabilistically interpretable theory, we have to construct in a reasonable way a "physical" $\tilde{S}$-matrix $P_p \tilde{S} P_p = \tilde{S}$, different from $P_p S P_p$ with the property

$$
{}_p\langle | \tilde{S}^{+} \tilde{S} | \rangle_p = 1, \; {}_p\langle | \rangle_p = 1, \; | \rangle_p \text{ is arbitrary in } H_p. \tag{2}
$$

For the special case of the LEE model discrete ghost case, such an $\tilde{S}$ (in a non-unique manner) was proposed by FERRETTI [12].

A prescription for constructing an $\tilde{S}$ satisfying

$$
\tilde{S}^{+} S = P_p \tag{3}
$$

was proposed by BOGOLJUBOV et al. [5] by supposing that the non-physical part $| \rangle_n = P_n | \rangle$ of a state vector at $t = -\infty$ is determined by the physical part $| \rangle_p$ in the form

$$
| -\infty \rangle_n = N \; -\infty >_p, \quad P_n N P_p = N
$$

with an appropriate N. In this case

$$
| +\infty \rangle_p = P_p | +\infty \rangle = P_p S (P_p + N) \; -\infty \rangle_p.
$$
$$
\tilde{S} = P_p S (P_p + N) \tag{4}
$$

N is, however, far from being determined uniquely. Because of this arbitrariness it was shown e. g. [13] that a certain theory having a higher-order Lagrangian if BOGOLJUBOV's prescriptions are applied on it is equivalent to a non-local theory in the manner that they give the same scattering probabilities, if N is appropriately chosen. Such an equivalence can be always guaranteed between two theories if one of the theories works with the same type of field operators (together with other ones) as the second. That was the case in the above equivalence. Indeed let (I) and (II) be two theories corresponding to the field operators $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$ (and S-matrix S_{I}) and $\varphi_1, \ldots, \varphi_n, \psi_1, \ldots, \psi_m (S_{\mathrm{II}})$, respectively. The common letters φ_i in the two theories denote the same type of operators with common transformation characters, field equations and commutation relations (in the interaction picture). Let us divide now the Hilbert space of the second theory as follows : belong to H_n every state vector which contains at least one particle of the fields ψ_i, to H_p the others. Choosing N as

$$N = (P_p S_{\mathrm{II}} P_n)^{-1} [S_{\mathrm{I}} - P_p S_{\mathrm{II}} P_p],$$

where $(P_p SP_n)^{-1}$ is defined by

$$P_p SP_n (P_p SP_n)^{-1} = P_p, \quad (P_p SP_n)^{-1} P_p SP_n = P_n$$

then

$$\tilde{S}_{\mathrm{II}} = S_{\mathrm{I}},$$

i. e. the physical $\tilde{S}$-matrix defined above gives the same scattering probabilities for the physically interpretable processes of the (II)-nd theory as it was in the (I)-st theory.

It was frequently mentioned or proved [4], [8], [10], [14] that physically interpretable (local) field theories with an indefinite metric are equivalent to field theories with positive definite metric, but having a non-local character. It was proved explicitly [15] that this is thrue also for field theories where a physical $\tilde{S}$-matrix is defined in the spirit of BOGOLJUBOV's proposal. But because of non-causalities, non-local field theories are rather dangerous, therefore BOGOLJUBOV's proposal had to be investigated from this point of view too. BOGOLJUBOV's original presumption that his physical $\tilde{S}$-matrix is a non-causal one was confirmed by SLAVNOV and SUKHANOV [16]. They have proved that even the "weak" causality condition

$$\tilde{S}(g_2 + g_1) \sim \tilde{S}(g_2)\, \tilde{S}(g_1) \tag{5}$$

cannot be ensured for **Bogoljubov**'s type of theories, where we require

(i) relativistic invariance,
(ii) unitarity : $\tilde{S}\tilde{S}^{+} = P_p$,
(iii) $\tilde{S}$ should be constructed of S and the P-s.

In (5) $g(x)$ measures the strength of the interaction, g_1 and g_2 means that the interaction is switched on for the space-time regions Γ_1 and Γ_2, respectively. Every point of Γ_2 is later than the points of Γ_1, and the assymptotic equivalence holds at least for those domains which are far from each other in time.

The reason, why we cannot obtain a causal physical scattering matrix is, essentially, that the physical part of a state vector is only a distinguished component of the whole state vector, and although the change in time of the latter is a causal process, that of the distinguished component alone seems to be non-causal. Indeed $P_p\, S\,(g_2 + g_1)\, P_p$ does not equal in general $P_p S(g_2)\, P_p S(g_1)\, P_p$ since the projection operator in the middle of the last expression may cut such inner graph lines which are present in $P_p S(g_2 + g_1)\, P_p$.

Here we wish to propose such a procedure which can be applied also to any type of theory and which gives a physical S-matrix satisfying (3). This $\tilde{S}$-matrix can be determined from a Schrödinger type of equation, thus the norm of the physical part of the state vector alone, contrary to **Bogoljubov**'s proposal — is conserved also for each time instant.

*

If $dP_p/dt = 0$ and $P_n \; -\infty\rangle = 0$, the equation for the physical part of the state vector (taking expediently the interaction picture) is :

$$i \frac{d\; t\rangle_p}{dt} = [P_p H(t) P_p + P_p H(t) P_n U(t) P_p (P_p U(t) P_p)^{-1}] \mid t\rangle_p , \qquad (6$$

where $H(t)$ is the interaction Hamiltonian, $U(t)$ is the evolution operator $t\rangle = U(t) \; -\infty\rangle$, which is supposed to exist at least formally for the whole theory. $(P_p U(t) P_p)^{-1}$ is defined by

$$(P_p U(t) P_p)^{-1} (P_p U(t) P_p) = (P_p U(t) P_p)(P_p U(t) P_p)^{-1} = P_p ,$$

and can be determined e. g. by means of iteration from the equation

$$\begin{aligned}(P_p UP_p)^{-1} = P_p U^{+} P_p - P_p U^{+} P_n UP_n U^{+} P_p + \\ + P_p U^{-} P_n UP_p (P_p UP_p)^{-1} P_p UP_n U^{+} P_p\end{aligned} \qquad (7$$

which can be obtained from $UU^{+} = U^{+}U = 1$, which is always fulfilled. The first operator on the right hand side of (6) in the square brackets is Her mitian, the second in general not. This makes the norm of $|\, t \rangle_p$ change in time. The solution of (6) is, of course

$$|\, t \rangle_p = P_p\, U(t)\, P_p \,|\, -\infty >_p .$$

If we wish to define another norm-conserving state vector $|\, t \rangle_p$, we have to substitute into (6) instead of the brackets expression a Hermitian operator, which, — if we want to apply this procedure to any type of theory — should be constructed from $H(t)$ and from the P-s. One of the simplest possibilities is to add to the right-hand side of (6) the Hermitian conjugate of

$$W(t) = P_p\, H(t)\, P_n\, U(t)\, P_p\, (P_p\, U(t)\, P_p)^{-1}. \tag{8}$$

Thus we have instead of (6)

$$i\, \frac{d\,|\, t \rangle_p}{dt} = [P_p\, H(t)\, P_p + W(t) + W^+(t)]\, |\, t \rangle_p\,, \tag{9}$$

which gives of course

$$\frac{d\, {}_p\!< t \,|\, t >_p}{dt} = 0,$$

and we have no problems with negative probabilities even if the original theory was quantized by means of an indefinite metric. The solution of (9) is

$$|\, t \rangle_p = \{P_p U(t)\, P_p + V(t)\}\, |\, -\infty \rangle_p,$$

where

$$V(t) = \sum_{n=1}^{\infty} V^{(n)}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum (-i)^n \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n\, G(t_1) \ldots G(t_n), \tag{10}$$

re-establishing unitarity. Here $G(t)$ is one of the operators $W^+(t)$ or $[P_p H(t)\, P_p + W(t)]$ and the second summation runs over the $2^n - 1$ combinations where at least one G is equal to W^+. From (7) and (8) it is easily seen that V is at least quadratic in the coupling constant g and terms proportional to g^n result from the whole sum $V^{(1)} + \ldots + V^{(n)}$. We obtain e. g. for the second order term

$$V_2(t) = -(i)^2 \int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt''\, P_p\, H(t'')\, P_n\, H(t')\, P_p =$$

$$= \frac{(i)^2}{2}\, P_p \int_{-\infty}^{t} \int_{-\infty}^{t} P^{-1} \{(P_p\, H(t')\, P_p) \cdot (P_p\, H(t'')\, P_p) - H(t')\, H(t'')\}\, dt''\, dt'\, P_p,$$

where P^{-1} is the inverse time-ordering operator. The higher-order terms quickly become more and more complicated.

Turning to the limit $t \to +\infty$ we obtain the physical $\tilde{S}$-matrix

$$\tilde{S} = P_p S P_p + V(+\infty), \tag{11}$$

which can be expressed — similarly to the usual S-matrix in a form, where besides the normal product of operators (only physical, i. e. which create from the vacuum state states belonging to the H_p) the combination of different S- and Δ-functions appear.

The above procedure can be applied to any theory. The first term in (11), however, suggests as most appropriate a Pauli—Villars type of model just as in Bogoljubov's case. To show whether in this case V destroys the finiteness or not up to any order of g seems to be a tiresome task just as in Bogoljubov's case.

If we use the Hermitian operator (c. f. [15])

$$\begin{gathered}
\{P_p H(t) P_p + P_p H(t) P_n U(t) \{P_p - (P_n + P_n U(t) P_n)^{-1} P_p U(t) P_p\} \tilde{U}^{-1}(t) + \\
+ P_p U(t) (P_n + P_n U(t) P_n)^{-1} P_n H(t) U(t) P_n (P_n + \\
+ P_n U(t) P_n)^{-1} P_p U(t) P_p \tilde{U}^{-1}(t) - P_p U(t) P_n (P_n + \\
+ P_n U(t) P_n)^{-1} P_n H(t) U(t) P_p \tilde{U}^{-1}(t), \\
U(t) = P_p U(t) (P_p - (P_n + P_n U(t) P_n)^{-1} P_n U(t) P_p)
\end{gathered}$$

instead of the square brackets Hamiltonian in (9), we get (through an always norm-conserving process) just the physical $\tilde{S}$-matrix

$$\tilde{S} = P_p S (P_p - (P_p + P_n S P_n)^{-1} P_n S P_p)$$

proposed by Bogoljubov.

It can be seen (e. g. similarly as in [16]) that (11) also does not satisfy the causality requirement (5). This fact is closely connected with the evidently non-local character of equ. (9).

Summarizing the above we may stress that certain requirements can be guaranteed to be fulfilled (as e. g. here that the probabilistic interpretation is possible for every time instant) in constructing somehow a physical $\tilde{S}$-matrix in a theory, where it is necessary, nevertheless a fully acceptable general procedure does not exists as yet.

REFERENCES

1. S. N. Gupta, Proc. Phys. Soc., **63**, 681, 1950 ;
   K. Bleuler, Helv. Phys. Acta, **23**, 567, 1950.
2. P. T. Matthews, Proc. Cambr. Phil. Soc., **45**, 441, 1949 ;
   R. J. N. Phillips, Nuovo Cimento, **1**, 823, 1955.
3. G. Källén and W. Pauli, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, **30**, No. 7, 1955.
4. W. Heisenberg, Rev. Mod. Phys., **29**, 269, 1957 ; Z. f. Naturforschung, **14**a, 441, 1959.
5. Н. Н. Боголюбов, Е. В. Медведев, М. К. Поливанов, Научн. Доклады Высш. Школы Физ. Мат. Наук, **2**, 137, 1958 ; CERN Conference Reports, 1958, p. 129. See also ref. 15.
6. M. A. Markov, Nucl. Phys., **10**, 140, 1959 ; — and
   A. A. Komar, Nucl. Phys., **12**, 190, 1959.
7. A. Uhlmann, Nucl. Phys., **2**, 588, 1959.
8. W. Heisenberg, Nucl. Phys., **4**, 532, 1957.
9. R. Ascoli and E. Minardi, Nuovo Cimento, **8**, 951, 1958.
10. R. Ascoli and E. Minardi, Nucl. Phys., **9**, 242, 1958.
11. A. Uhlmann, Nucl. Phys., **12**, 103, 1959.
12. B. Ferretti, Nuovo Cimento, **12**, 393, 1959.
13. K. L. Nagy and J. Rzewuski, Bull. Ac. Polon. Sci., Cl. III. **7**, 93, 1959.
14. W. Heisenberg, Z. f. Physik, **144**, 1, 1956.
15. K. L. Nagy, Nuovo Cimento, **10**, 1071, 1958.
16. Д. А. Славнов, А. Д. Суханов, Ж. Э. Т. Ф., **12**, 190, 1959.

ТЕОРИИ ПОЛЯ С ИНДЕФИНИТНОЙ МЕТРИКОЙ

К. Л. НАДЬ

Резюме

В работе изучается составление «физических» S-матриц в случае теорий поля с индефинитной метрикой, которые непосредственно не имеют вероятностей интерпретации. Предлагаются приемы, которые приводят к физической матрице с помощью уравнений, вероятностная интерпретация которых в любой момент времени возможна. Полученные таким образом S-матрицы, однако, не удовлетворяют требованию причинности.

BERECHNUNG VON POLARISIERBARKEITEN

II. ABHÄNGIGKEIT DER POLARISIERBARKEIT VOM ATOMVOLUMEN

Von

P. Gombás

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen 10. XI. 1959)

Es wird mit dem im ersten Teil dieser Arbeit entwickelten Verfahren für das mit der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion erweiterte statistische Atommodell die Polarisierbarkeit des Ar-Atoms für mehrere Atomvolumina berechnet. Es zeigt sich, dass das Clausius—Mosottische Gesetz, wonach die Polarisierbarkeit zum Atomvolumen proportional ist, annähernd erfüllt ist.

Im I. Teil dieser Arbeit [1] (im folgenden als I zitiert) haben wir die Polarisierbarkeit freier Atome und zwar die der freien Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X im Rahmen der statistischen Störungsrechnung berechnet, die der Verfasser für die neueren, mit den kinetischen Energiekorrektionen erweiterten statistischen Modellen in einer vorangehenden Arbeit [2] entwickelte. Während die in I hergeleitete Formel für die Polarisierbarkeit dort auf freie Atome angewendet wurde, wollen wir hier die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit des Ar-Atoms vom Atomvolumen berechnen und zwar auf Grund desselben Störungsverfahrens und desselben statistischen Modells, die die Grundlage von I bilden.

Hierzu befassen wir uns hier mit Atomen, die durch einen äusseren Zwang (Druck) kugelsymmetrisch zusammengedrängt sind. Dies ist z. B. in guter Näherung für Atome der Fall, die die Bausteine von Kristallgittern von hoher Symmetrie bilden. Unsere Betrachtungen beziehen sich also auf Kristalle unter Normaldruck und hohen Drucken, sowie auf Flüssigkeiten unter hohem Druck.

Die statistische Theorie der Atome, die unter Wahrung der Kugelsymmetrie auf eine Kugel vom Radius R zusammengedrängt sind, wurde von mehreren Autoren ausgearbeitet [3]. Für das mit der vom Verfasser modifizierten Weizsäckerschen Korrektion erweiterte statistische Modell [4] wurde vom Verfasser für das Ar-Atom für mehrere Grenzradien r_0 die Lösung der Grundgleichung bestimmt [5], die mit der Dichteverteilung der Elektronen in einfachem Zusammenhang steht und mit der man die Potentialverteilung im Atom einfach berechnen kann.

Die in I für die Polarisierbarkeit hergeleiteten Formeln behalten auch für kugelsymmetrisch zusammengedrängte Atome ihre Gültigkeit mit dem einzigen Unterschied, dass man jetzt in den Formeln (20)—(24), sowie (27) in den Integralen für die obere Grenze statt $r = \infty$ hier $r = r_0$ zu setzen hat und in (28) im Falle $r_a > r_0$ die obere Grenze r_a durch r_0 zu ersetzen hat. Mit diesen Abänderungen kann man für das hier zugrunde gelegte mit der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion erweiterte statistische Modell die Polarisierbarkeit des zusammengedrängten Ar-Atoms wieder mit Hilfe der Formel (29) von I berechnen. Die Resultate für das Ar-Atom sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Der Wert von α für das freie Atom, den wir hier vergleichshalber ebenfalls angegeben haben, ist aus I entnommen.

Tabelle 1

Die Polarisierbarkeit α des Ar-Atoms für verschiedene Grenzradien r_0 des Atoms, bzw. für verschiedene Atomvolumina $v_0 = 4\pi r_0^3/3$. r_0 in a_0-Einheiten, v_0 und α in 10^{-24} cm³-Einheiten (a_0 erster Bohrscher Wasserstoffradius)

r_0	1	2	3	4	Freies Atom
v_0	0,620	4,96	16,7	39,7	—
α	0,025	0,293	1,05	2,14	2,48

Wie man aus der Tabelle 1 sieht, sind die Werte von α annähernd zum Atomvolumen $v_0 = 4\,\pi\,r_0^3/3$ proportional. Zwischen α und v_0 besteht also näherungsweise der folgende Zusammenhang

$$\alpha = c\,v_0 \tag{1}$$

mit

$$c = 0{,}054. \tag{2}$$

Um zu zeigen wie weit dieser Zusammenhang erfüllt ist, haben wir die aus (1) erechneten α-Werte in der Tabelle 2 zusammengestellt [6].

Tabelle 2

α berechnet aus (2). α in 10^{-24} cm³- und r_0 in a_0-Einheiten

r_0	1	2	3	4
α	0,033	0,268	0,902	2,14

Formel (1) ist die Clausius-Mosottische Beziehung, die durch unsere Resultate ziemlich gut bestätigt wird, besonders wenn man in Betracht zieht, dass sich der Bereich der Atomvolumina, in dem (1) annähernd gültig ist, auf fast zwei Grössenordnungen erstreckt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. P. Gombás, Acta Phys. Hung. **10**, 101, 1959.
2. P. Gombás, Acta Phys. Hung. **8**, 305, 1958.
3. Bezüglich Literaturangaben vgl. man z. B. Artikel von P. Gombás in Flügges Handb. d. Phys. **36**, 108, 1956.
4. P. Gombás, Ann. d. Phys. (6) **18**, 1, 1956.
5. P. Gombás, Acta Phys. Hung. **8**, 321, 1958.
6. Man könnte durch eine entsprechende Definition eines Atomradius' für das freie Atom, die Beziehung (1) auch auf das freie Ar-Atom ausdehnen. Da aber die Definition eines Atomradius' nicht willkürfrei geschehen kann und die verschiedenen Definitionen zu sehr verschiedenen Atomradien führen, haben wir hiervon abgesehen.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ II. ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ОТ ОБЪЕМА АТОМА

П. ГОМБАШ

Резюме

При помощи метода, изложенного в первой части данной работы, на основании статистической модели атома, дополненной модифицированной поправкой Вайцзеккера вычисляется поляризуемость атома Ar разных объемов. Показывается далее что закон Клаузиуса—Мосотти, по которому поляризуемость пропорциональна объему атома, приблизительно действителен.

ATMOSPHERIC EFFECTS AND PERIODICITIES OF THE COSMIC RADIATION MEASURED 8m BELOW GROUND

By

T. Sándor, A. Somogyi and F. Telbisz

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, BUDAPEST

(Received 21. IX. 1959)

I. During 1957 we carried out measurements of the penetrating component of the cosmic radiation at a depth of 8 m underground (about 17 m. w. e.) by means of two small, identical, wide-angle telescopes. The measuring apparatus was situated in Budapest (410 m a. s. l.; geogr. lat. 47,5° N, long. 18, 9° E).

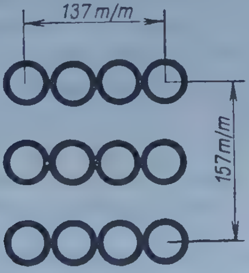


Fig. 1

The aim of this work was partly to gain experience for the building of a large telescope system to be used during the IGY, partly to investigate the atmospheric effects and periodicities at moderate depths.

The two telescopes were electronically quite independent of each other except for the common high-voltage power supply. Three sets, each consisting of four GM counters, were built into each telescope. The dimensions of one telescope were 842 mm × 195 mm × 137 mm. (Fig. 1). There were no lead absorbers between the different GM counter sets. Each GM counter set had a pulse shaping circuit. The shaping circuits, which were at the same time quenching circuits, gave quenching pulses of the following characteristics: amplitude 250 V, width about 20 μsec, rise time varying between 0,1—0,2 μsec. The quenching pulses after being shortened by a differential amplifier to about 2 μsec, were transmitted to a Rossi coincidence circuit and the threefold coincidence pulses at the output were counted by means of a scaler with a scaling factor of 16. We investigated the influence of a variation of the high voltage connected to the GM counters on the observed counting rate and obtained no significant change in the counting rates when the high voltage varied by ±25 V, which is more than the instability of our power supply. A more detailed description of the apparatus may be found in ref. [1].

At the beginning the records were read off, but since August 25th 1957 a photographic registering apparatus was used. This apparatus was operated by a clock, showing an instability of a few tenths of a second a day.

II. We determined the absorption and decay coefficients for 7 periods of measurements. The barometric pressure at the level of observation and the height of the 500 mb isobaric level were taken as independent variables in the solution of the equation of regression. Data concerning the isobaric layer were taken from the daily report of the National Meteorological Insitute of Hungary. At the radio sounding station, situated 20 km south-east from the place where the telescopes were operating, balloons are flown up twice daily. Unfortunately, isobaric levels substantially higher than 500 mb were not always reached by the balloons during the period of observation. The regression coefficients for the different periods may be seen in Table I.

Table I

	Jan. 7— Apr. 26	Apr. 29 July 16	July 17 Aug. 9	Aug. 28 Sept. 18	Sept. 30 Oct. 30	Oct. 31 Nov. 30	Dec. 1 Dec. 10
A ‰ per mmHg	—1,04 ± ,04	—0,62 ± ,10	+0,17 ± ,18	—1,41 ± ,14	—0,41 ± ,18	—0,72 ± ,07	—0,43 ± ,07
D % per km	+0,71 ± ,24	—5,07 ± ,30	—6,07 ±1,18	—3,25 ± ,56	—2,17 ± ,55	—2,42 ± ,75	—2,72 ±1,20

For the last four months we determined the solar daily variation of the penetrating component from the bi-hourly values corrected both for the absorption and the decay effects. The mean amplitude of the daily variation turned out to be (3,0 ± 0,2) ‰ with a maximum at 13,8 ± 0,3 hours UT. It is interesting to compare these data with the values obtained 18 m underground, where we obtained an amplitude of (0,8 ± 0,1) ‰ with a maximum at 11,4 ± 0,2 hours UT. The amplitudes and the times of maximum (measured 8 m below ground) for these months may be seen in Table II.

III. The atmospheric coefficients in Table I show a larger fluctuation than would be expected on the basis of the statistical errors. This may be caused by other systematic variations. A very illuminative example of an event of this kind occurred in October 1957, when a large Forbush-decrease coincided with a decrease of 10—15 mm Hg in the barometric pressure.

For the absorption coefficient we obtained in that month a value of (+ 0,69 ± 0,10) ‰ per mm Hg. Having omitted the obviously disturbed

Table II

Period	Amplitude $^0/_{00}$	Time of max UT
28. Aug. — 18. Sept.	$3,3 \pm 0,4$	$12,9 \pm 0,5$
30. Sept. — 30. Oct.	$1,8 \pm 0,4$	$13,6 \pm 0,8$
31. Oct. — 30. Nov.	$4,6 \pm 0,5$	$14,9 \pm 0,4$
1. Dec. — 10. Dec.	$3,3 \pm 0,6$	$12,5 \pm 0,8$
Mean	$3,0 \pm 0,2$	$13,8 \pm 0,3$

period, we got $(-0,41 \pm 0,18)$ $^0/_{00}$ per mm Hg, this value is shown in Table I. It is not always as easy to recognize the disturbances as it was in this case. No further periods were omitted in the calculation of the regression coefficients, which therefore may be influenced by some unknown systematic changes in the intensity. The possibility of such kind of errors in the regression coefficients was recently pointed out by Dorman [2].

As to the solar daily variation we should like to mention that the amplitude and phase observed by us 8 m underground seem not to be in contradiction with the analogous values observed by other authors at surface level [3, 4].

REFERENCES

1. T. Sándor, A. Somogyi and F. Telbisz, K. F. K. I. Közlemények (Reports of the Central Research Institute of Physics) **5**, 469, 1957.
2. L. I. Dorman, private communication.
3. N. R. Parsons and A. G. Fenton, Suppl. Nuovo Cim., **8**, 313, 1958.
4. L. I. Dorman, A. I. Kuzmin, G. V. Tyanutova, Ye. L. Feynberg and Yu. G. Shafer, JETP, **26**, 537, 1954.

ÜBER DIE MAGNETISCHE WIDERSTANDSÄNDERUNG IM GERMANIUM

Von

A. Lőrinczy
FORSCHUNGSINSTITUT FÜR TECHNISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

und

P. Szebeni
FORSCHUNGSINSTITUT FÜR DIE NACHRICHTENTECHNISCHE INDUSTRIE, BUDAPEST

(Eingegangen 23. X. 1959)

Bei der Bestimmung der physikalischen Charakteristiken der Halbleiterstoffe wird von der Erscheinung der magnetischen Widerstandsänderung oft Gebrauch gemacht. Der Widerstand der stabförmigen Halbleiterprobe ändert sich unter dem Einfluss des auf ihre Achse senkrecht stehenden Magnetfeldes.

Wir haben die magnecische Widerstandsänderung $\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$ an den in der Tabelle angeführten Proben als Funktion der magnetischen Induktion gemessen.

Zeichen	Akzeptor	Donor	Konzentration m^{-3}
P 02	Cu		$2{,}2 \cdot 10^{21}$
P 04	Cu		$1{,}4 \cdot 10^{21}$
N 06		Sb	
N 07		Sb	$1{,}9 \cdot 10^{21}$
N 08		Sb	$1{,}9 \cdot 10^{21}$
N 11		Sb	
P 15	In		$4{,}4 \cdot 10^{21}$
P 20	In		

Die magnetischen Induktionswerte haben wir zwischen den Grenzen 0,1 und 0,8 Vsec/m² geändert. Der Messfehler der magnetischen Induktion ist ±3%, aber die Messfehler der einzelnen Punkte im Vergleich miteinander sind ±0,4%. Stellen wir $\log \frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$ als Funktion von $\log B$ dar, dann erhalten wir gerade Linien, die bei gleichtypischen Proben einander parallel sind (Abb. 1). Die Richtungstangente der geraden Linien bei den *n*-Typ Proben ist 1,8, bei den *p*-Typ Proben ergab sich 1,5. Die Ergebnisse der Messungen waren gut reproduzierbar.

Die Messungen haben wir mit einer sogenannten Prozentmessbrücke durchgeführt. Die Schaltskizze dieser Gleichstrommessbrücke zeigt die Abb. 2. Die Ausgleichung der Brücke vor der Einschaltung des Magnets erfolgt mit

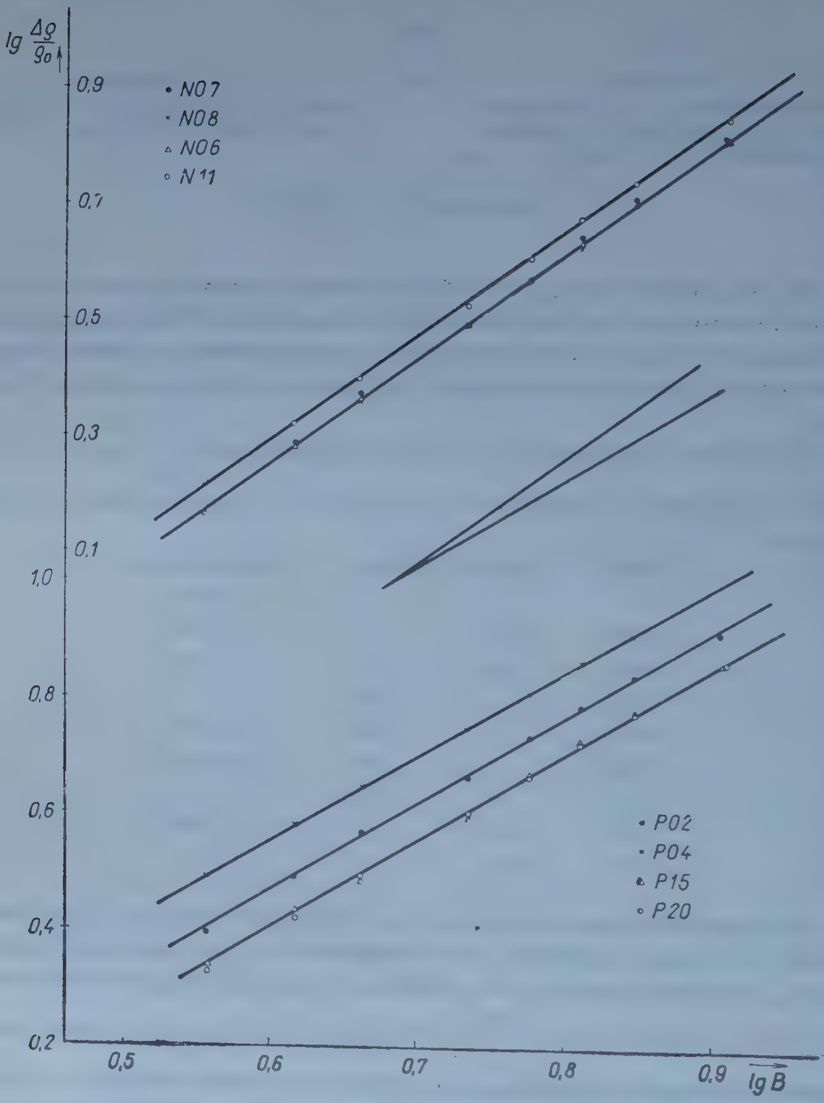

lg $\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0}$
0,9
0,7
0,5
0,3
0,1
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
• N07
× N08
▵ N06
○ N11
• P02
▪ P04
• P15
○ P20
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
lg B

Abb. 1

Hilfe der Widerstände R_a und R_i. Nach Einschaltung des Magnets dagegen erfolgt die Ausgleichung der Brücke durch R_v, dessen Werte in Prozenten ablesbar sind. Die Empfindlichkeit der Messeinrichtung ist so hoch, dass eine Widerstandsänderung von 0,01% am Galvanometer einen Ausschlag von 3 Teilstrichen ergibt.

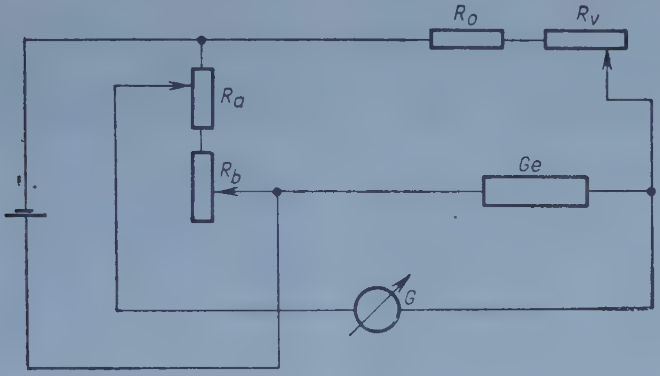


Abb. 2

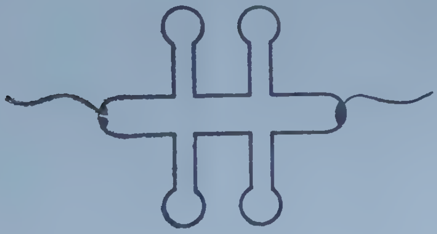


Abb. 3

Die *n*- und *p*-Typ Germaniumproben schnitten wir mit Hilfe von Ultraschall aus geschliffenen und in Perhydrol geätzten Einkristallscheiben aus. Die Abmessungen der Proben waren $0{,}6 \cdot 2 \cdot 13$ mm³, ihre Form zeigt Abb. 3. Die Kristallorientierung wurde durch Röntgendiffraktion bestimmt, die Fläche der Scheiben ist parallel mit der Fläche [111]. Die Stromzuführung geschah durch geschweisste Endkontakte, die nach der kontrollierten Potentialverteilungsmessung ohmisch waren.

Wir sprechen Herrn Dr. Z. Bodó für seine kritischen Bemerkungen sowie Herrn Dr. I. Szép und Frau P. Rózsa für die Zurverfügungstellung der Proben unseren Dank aus.

LITERATUR

1. G. L. Pearson und H. Suhl, Phys. Rev., **83**, 768, 1951.
2. V. I. Stafeev und V. M. Tuchkevich, J. tech. Phys., XXVI. 2, 273, 1956.
3. P. Szebeni, Mérés és Automatika 7, Heft 10, 291, 1959.

ОБЗОР КНИГ — BOOK REVIEWS — BUCHBESPRECHUNGEN

WILHELM H. WESTPHAL: **Physikalisches Praktikum.** Neunte umgearbeitete Auflage. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1959. 285 Seiten mit 126 Abbildungen und 6 graphischen Tabellen. Kunstleder.

Das auch in Ungarn beliebte Buch erschien in einer umgearbeiteten Neuauflage. Es verdankt seine hohe Ausgabenzahl und den vornehmen Platz unter den im Handel befindlichen ähnlichen Büchern unzweifelhaft den prominenten didaktischen Fähigkeiten des Verfassers. Mit den 47 grundlegenden physikalischen Übungsaufgaben muss es als ein Hilfsbuch für den Universitäts- und Hochschulunterricht angesehen werden. Der Verfasser betrachtet die besprochenen Aufgaben als Musterübungen und strebt keineswegs auf Vollständigkeit, worin sich das Buch von anderen grösseren Praktikumsbüchern unterscheidet. Dem Laboratoriumsübungen durchführenden Studenten bietet dieses Hochschulpraktikum eine ernste Hilfe, doch ersetzt es die Arbeit der Assistenten nicht.

Bei der Beschreibung der einzelnen Übungsbeispiele finden wir stets einen Hinweis auf die entsprechenden theoretischen Stellen des Lehrbuches des Verfassers und eine Erläuterung der mit der bezüglichen Aufgabe verbundenen theoretischen und messtechnischen Fragen. Der Verfasser berücksichtigt die Verschiedenheit der apparativen Ausstattung der Institute und enthält sich der ausführlichen Beschreibung spezieller Versuchsanordnungen. Jede Übung enthält ein Beispiel mit den sämtlichen nötigen Zahlenangaben, die als Wegweiser bei der Durchführung der Aufgaben dienen. Die die Ergebnisse der Übungen zusammenfassenden Graphikone sind sehr anschaulich und wertvoll. Am Ende der Übungen befinden sich Beispiele zur Fehlerrechnung, die die Arbeit der Studenten erleichtern, zum Verständnis der Fehlerrechnung beitragen und auf die grosse Wichtigkeit der kritischen Überprüfung der eigenen Arbeiten erziehen. Der Umfang der Übungsbeispiele ist so gewählt, dass ihre Durchführung, die zu ihrer mündlichen Erklärung notwendige Zeit miteingerechnet, 3—4 Stunden beansprucht.

WESTPHALs Praktikum bedeutet aber nicht nur für den Studenten eine ernste Hilfe, sondern auch für den jungen Assistenten, der eine gute Einführung in seine Instruktorarbeit darin findet. Die Assistenten können ausserdem die behandelten Musteraufgaben auch zur Bearbeitung anderer Aufgaben heranziehen.

WESTPHAL stützte sich bei der Abfassung dieses Buches auf seine mehrjährige pädagogische Erfahrung. Er hielt sich stets vor Augen, dass eine Einführung in das physikalische Messen nur dann lehrreich ist und die Studenten nur dann befriedigt, wenn sie bei der Lösung der einzelnen Aufgaben gründliches und sorgfältiges Arbeiten verlangt. Sein Buch bietet in dieser Hinsicht ein gutes Beispiel, denn ausser der Hilfe, die es den Studenten in ihrer Arbeit leistet, erzieht es sie zu gewissenhafter, disziplinierter und systematischer Arbeit.

Die neunte Auflage ist stark umgearbeitet. Ein beträchtlicher Teil des Textes wurde neu geschrieben und dabei wo möglich gekürzt, so dass der Umfang und dadurch auch der Preis reduziert werden konnte. Einige entbehrliche theoretische Ableitungen und Fehlerrechnungen konnten weggelassen, andere vereinfacht werden. Als neue Übung wurde »die Verdrehung der Polarisationsebene des Lichtes« und als neuer Abschnitt der Punkt 4 der Einleitung aufgenommen. Bei den Übungen 5 und 25 sind neue Messverfahren verwendet worden.

Die umgearbeitete Auflage lässt sich geradeso fliessend lesen wie die früheren. Die Ausdrucksweise ist gut, der Stil klar, die theoretischen Erklärungen zu den einzelnen Übungen sind leichtverständlich und die zur Durchführung der Übungen gegebenen Anweisungen anschaulich. Die benutzten Formeln sind einfach und auffallend gedrückt. Schön und sehr gut ist die Ausstattung bzw. die Typographie des Buches. Die Tabellen sind leicht überblickbar und die Abbildungen und Graphikone sind ebenfalls schön. In der Neuauflage befinden sich mehrere neubearbeitete Abbildungen.

Als Mangel des Buches muss vermerkt werden, dass aus dem Gebiete der modernen Physik keine Übungen vorhanden sind, und dass die elektronischen Messgeräte keine Anwendung finden.

Die Einteilung des Buches ist folgende:

I. Einleitung. A. Massysteme. Der Verfasser behandelt hier alle drei Massysteme. Im neu aufgenommenen vierten Kapitel wurden jene auch für den Physiker wichtigen Begriffe aufgenommen, die bei der Verfertigung von Lösungen benutzt werden.

B. Fehlerrechnung. In diesem Abschnitt werden wir mit den Fehlerquellen, mit dem Ziel und der Theorie der Fehlerrechnung bekannt gemacht. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die nach den Messungen durchgeführten Fehlerrechnungen den pädagogischen Wert der Übungen erhöht. Allerdings arbeitet das Praktikum schon deswegen nicht mit dem ganzen Apparat der eigentlichen Fehlertheorie, weil die dazugehörige mathematische Vorbildung den das Buch benützenden Studenten noch fehlt. Im Buche werden oft nicht die mittleren, sondern die grössten Fehler der Messungen ausgerechnet.

C. Anweisungen zur Durchführung physikalischer Messungen. Hier erhält der Student Ratschläge zur Protokollführung, zur Ausführung der Messungen, zur Anwendung des Nonius, zur Messungsweise der Zeit, zur Ausführung elektrischer Schaltungen und zur Handhabung von Akkumulatoren und Trockenelementen.

II. Mechanik. Dieser Teil enthält die folgenden 10 grundlegenden Messungen aus der Mechanik: Dichte fester Stoffe. Elastizitätsmodul. Oberflächenspannung. Zähigkeit von Flüssigkeiten. Trägheitsmomente und Richtmomente. Messung eines Schubmoduls. Absolute Wägung. Empfindlichkeit und Schwingungsdauer der Waage. Messung der Fallbeschleunigung mit dem Pendel. Gekoppelte Pendel.

III. Wärme. Gastheorie. Akustik. 7 Übungen: Messung spezifischer Wärmen. Schmelz- und Verdampfungswärme des Wassers. Messung der molaren Wärmekapazität der Luft. Messung mit dem Volumenometer. Boyle-Mariottesches Gesetz. Messung des Druckkoeffizienten der Luft mit dem Gasthermometer. Luftdichte, Luftfeuchtigkeit. Akustische Messungen.

IV. Optik. 12 Übungen: Brennweite dünner Linsen. Brennweite und Hauptebenen einer dicken Linse. Vergrösserung einer Lupe. Brennweite und Hauptebenen eines Linsensystems. Mikroskop. Messungen mit dem Mikroskop. Brechzahl eines Prismas. Wellenlängenmessung mit dem Gitter. Newtonsche Ringe. Beugung des Lichtes am Spalt. Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Lichtmessung.

V. Elektrizität. Magnetismus. 18 Übungen: Widerstandsmessung mit Strom- und Spannungsmesser. Kennlinie einer Glühlampe. Widerstandsmessung in der Brückenschaltung. Klemmspannung und innerer Widerstand von Elementen. Das Wärmeäquivalent. Der Wirkungsgrad eines elektrischen Kochers. Temperaturkoeffizient des Widerstandes von Metallen. Messung von Spannungen und Widerständen durch Kompensation. Spezifischer Widerstand von Elektrolyten. Messungen mit dem Voltameter. Messung elektrischer Felder im elektrolytischen Trog. Messung von Induktivitäten und Kapazitäten. Magnetisches Feld einer Spule und erdmagnetisches Feld. Schwingung und Dämpfung des Galvanometers. Empfindlichkeit und sonstige Konstanten eines Galvanometers. Messung sehr grosser und sehr kleiner Widerstände. Ballistisches Galvanometer. Messung magnetischer Felder mit der Induktionsspule. Messungen an Elektronenröhren. Messungen mit dem Elektrometer.

VI. Anhang. Dieser Teil des Buches behandelt die gedämpften und ungedämpften Schwingungen, das Drehspulgalvanometer und die Theorie der Fehlerrechnung.

VII. Tabellen. Dieses Kapitel enthält folgende 6 Graphikone: Dichte des Wassers zwischen 0° und 30° C. Dampfdruck des Wassers zwischen —10° und +30° C. Siedetemperatur des Wassers zwischen 680 und 780 Torr. Reduktion einer Barometerablesung auf 0° C. Reduktion eines Ausschlags auf dem Bogen. Zum ballistischen Galvanometer. Am Ende des Kapitels finden wir die Sammlung von wichtigeren Zahlenangaben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass dieses Buch für die Laboratoriumsübungen ausführenden Studenten bzw. für die die Übungen leitenden Assistenten sehr wertvoll ist.

Gy. Tamás

Dr. Frank Matossi: Der Raman-Effekt. 7. Heft der Reihe »Verfahrens- und Messkunde der Naturwissenschaft«, 84 Seiten mit 24 Abbildungen und 9 Tabellen. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1959.

Das Buch gliedert sich in drei Teile, von denen der erste die allgemeinen Grundlagen, der zweite die Versuchsanordnungen und der dritte die praktische Anwendung des Raman-Effektes behandelt.

Im ersten Teil macht uns der Verfasser kurz, die quantitativen Zusammenhänge beiseitelassend, in eher populärer Weise, das Wesen der Sache jedoch gut beleuchtend, mit der Entwicklung und Bedeutung des Raman-Effektes bekannt.

Im zweiten Teil werden zuerst die zur Anregung dienenden Lichtquellen zusammengefasst, unter Einbeziehung der modernsten Einrichtungen (elektrodenfreie Mikrowellenanregung), der verschiedenen Filter und Filterkombinationen; dann folgt die Beschreibung des Aufbaus und der wichtigsten Eigenschaften der entsprechenden Spektrographen mit grosser Auflösung, nebst Wegweisung zur Bestimmung der Wellenlängen. Bei der Behandlung der Intensitätsausmessung von Spektrallinien werden verschiedene Methoden besprochen und es wird parallel auf die Fehlermöglichkeiten und ihre Beseitigung hingewiesen. Im Zusammenhang mit den Polarisationsmessungen werden nach einer kurzen Einleitung, auf zahlreiche Literaturstellen gestützt, die betreffenden theoretischen bzw. empirischen Probleme und ihre Lösung dargelegt. Darauf folgt die Beschreibung der verschiedenen Gefässe, die zur Aufbewahrung der zur Anregung gelangenden Stoffe dienen, sowie anderer Ausrüstungen, ausser den allgemein benutzten, auch auf einige spezielle Methoden (Mikrotechnik, Kristallpulvermethode) eingehend. Schliesslich sind mit einigen Worten auch die zur Bestimmung unbekannter Frequenzen verwendeten mechanischen und elektrischen Molekülmodelle erwähnt.

Im dritten Teil sind die bekannten Molekülschwingungsprobleme in leicht verständlicher Weise zusammengefasst, unter Erwähnung der verschiedensten Annäherungen (Zentralkraftmethode, Valenzkraftmethode, usw.) und Hinweis auf die bei der Behandlung der symmetrischen Moleküle vorteilhaft anwendbare Gruppentheorie. Die Theorie der Polarisierbarkeit und der Abschnitt über die Auswahlregeln enthält in gut überblickbarer Weise die aus der Literatur bekannten Ergebnisse. Der Verfasser wendet sich danach der Behandlung der konkreten Anwendung der Raman-Spektren zu, zuerst im Zusammenhang mit organischen Molekülen dann mit Kristallen, eine sehr ausführliche und gründliche Literaturliste gebend. Schliesslich wird auch auf die eventuelle quantitativ-analytische Anwendung der Raman-Spektren hingewiesen.

Das Buch ist im Verhältnis zu seinem Umfang eine gründliche, übersichtliche, jede wesentliche Frage berührende und gut verwendbare Arbeit.

I. Kovács

EINIGE BEMERKUNGEN ZUM QUANTENMECHANISCHEN BEGRIFF DER PHYSIKALISCHEN GRÖSSEN

Von

F. JESZENSZKY

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. F. Novobátzky — Eingegangen 10. IX. 1958)

Es wird in verschiedenen Fällen untersucht, welches die allgemeinste Aussage ist, welche über kanonisch konjugierte Grössen gleichzeitig abgegeben werden kann. Es wird darauf hingewiesen, dass zwischen dem Verhalten eines einzigen quantenmechanischen Systems und den quantenmechanischen Massenerscheinungen ein wesentlicher Unterschied vorhanden ist.

1. Einführung

Quantenmechanische Systeme werden in drei verschiedenen Fällen untersucht:

1. Freies System.
2. In einen Raumbereich eingeschränktes System.
3. Massenerscheinungen.

Im ersten und im zweiten Fall wird das Verhalten je eines Systems untersucht, während in dem dritten das Verhalten mehrerer Systeme der Untersuchung unterworfen wird.

Die im dritten Fall untersuchten Massenerscheinungen sind von zweierlei Art:

1. Ein System kann mit so vielen anderen Systemen in Wechselwirkung treten, dass die Veränderung dieses Systems dadurch makroskopisch auch bemerkbar wird, und uns ermöglicht, aus dem Resultat dieser Beobachtung auf das Verhalten des ersten Systems zu schliessen.

2. Wir werden so viele, sich in einem identischen Zustand befindliche Systeme untersuchen, dass dadurch die identische Veränderung eines Teiles der Systeme auch makroskopisch bemerkbar wird.

Ein Beispiel für den ersten Typ von Massenerscheinungen ist das sich in einer Photoemulsion bewegende Elementarteilchen, welches in so vielen Molekülen der Photoemulsion eine chemische Veränderung zustande bringt, dass sich die Platte, der Bahn des Elementarteilchens entlang, schwärzt.

Eine andere Art der Massenerscheinungen stellt das Beispiel eines glühenden Gases dar, wo irgendein Elektron irgendeines Atoms in so vielen Exemplaren von einer gegebenen Energiestufe auf eine andere, ebenso gegebene, Energiestufe hinüberspringt, dass die Zahl auf diese Weise emittierten Photonen genügend gross ist, um bemerkbare Spektrallinien zustande bringen zu können.

In allen drei Fällen wird das Problem untersucht: was ist die allgemeinste Aussage, die in den einzelnen Fällen über die kanonisch konjugierten Grössen gleichzeitig gemacht werden kann.

2. Quantenmechanische Grundbegriffe

In der Quantenmechanik gehört zu jedem physikalischen Zustand ein Element, und zu jeder physikalischen Grösse ein hypermaximaler Operator des Hilbert-Raumes. Die möglichen Werte einer physikalischen Grösse werden durch das Spektrum des beigeordneten Operators bestimmt.

Ein hypermaximaler Operator kann entweder in engerem, oder in weiterem Sinne gelöst werden. Die im engeren Sinne aufgefasste Lösbarkeit weist darauf hin, dass die Eigenwertgleichung des Operators im Hilbert-Raum gelöst werden kann, d. h. dass diskontinuierliche Eigenwerte besitzt, zu welchen auch Eigenelemente gehören. Dieser Umstand hat zur Folge, dass die der Operatoren dieser Art beigeordneten physikalischen Grössen genau messbar werden, und weiter, dass wenn in einem System die physikalische Grösse einen gewissen Wert aufnimmt, dadurch das System in einen wohldefinierten Zustand gelangt.

Die Eigenwertgleichung der im weiteren Sinne lösbaren Operatoren kann nicht gelöst werden; bei ihnen gibt es nur eine Einheitszerlegung. Diese Operatoren besitzen ein kontinuierliches Spektrum, und haben keine Eigenelemente. Infolgedessen können die ihnen beigeordneten physikalischen Grössen nur mit beschränkter Genauigkeit gemessen werden. Wenn in einem System die physikalische Grösse einen gewissen Wert aufnimmt, wird das System in keinerlei Zustand gelangen. Im ersten Augenblick kann dieser Umstand als eine Mangelhaftigkeit der Theorie erscheinen, besonders wenn man in Betracht zieht, dass die Operatoren der Koordinate und die des Impulses — die Operatoren der zwei grundlegenden physikalischen Grössen — auch nur im weiteren Sinne gelöst werden können.[1]

---

[1] Die Versuche, die durch die Einführung der δ-Funktionen den Koordinatenoperatoren Eigenelemente zuzuordnen versuchen, sind unzureichend. Einerseits kann man vom mathemathischen Gesichtspunkt berechtigte Einwände gegen die Anwendung der δ-Funktionen erheben (und die entstandenen Schwierigkeiten können auch durch die Einführung der Distributionen nicht gelöst werden), andererseits macht die Anwendung von δ- und nichtnormierbaren Eigenfunktionen die mathemathischen Mittel der Quantenmechanik unbestimmt. Vom physikalischen Gesichtspunkt wird sich der sehr wesentliche Unterschied zwischen den mit absoluter bzw. mit beschränkter Genauigkeit messbaren Grössen verwischen.

Diese Schwierigkeit ist jedoch nur eine scheinbare. Neumann[2] hat es nämlich bewiesen, dass zu einem Operator von kontinuierlichem Spektrum leicht ein solcher approximativer Operator gefunden werden kann, dessen Spektrum bereits diskontinuierlich ist. Neumann's Gedankengang ist der folgende:

Nehmen wir R als eine physikalische Grösse mit einem kontinuierlichen Spektrum. Teilen wir dieses Spektrum in abzählbar unendlich viele Intervalle $I^{(n)}$ ein, die aber einzeln von endlicher Länge sind. Wählen wir jetzt von jedem Intervall $I^{(n)}$ einen beliebigen Wert λ'_n aus. Wir können eine physikalische Grösse $F(R)$ definieren, deren Wert λ'_n ist, vorausgesetzt jedoch, dass der Wert R in dem Intervall $I^{(n)}$ liegt. Wenn die Einheitszerlegung des Operators **R** der Gösse $\mathbf{E}(\lambda)$ ist, so kann der Operator $\mathbf{F(R)}$ der Grösse $F(R)$ leicht errechnet werden[3]:

$$\mathbf{F(R)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \lambda'_n \mathbf{E}\,(I^{(n)})\,.$$

Der Operator $\mathbf{F(R)}$ kann im weiteren Sinne gelöst werden.

Aus dem Obigen muss die Folgerung gezogen werden, dass den durch in weiterem Sinne lösbare Operatoren gekennzeichneten Grössen keine physikalische Realität von demselben Charakter zugeschrieben werden kann, wie den physikalischen Grössen, die einen im engeren Sinne lösbaren Operator besitzen. Obwohl die vorerwähnten Operatoren bei der Begründung und Anwendung der Theorie unentbehrlich sind — da die Vertauschungsrelationen nur so aufgeschrieben werden können, und die Quantisierung nur durch ihre Einführung ermöglicht ist — werden nur ihre Funktionen mit einem diskontinuierlichen Spektrum wirkliche Zustände und messbare Werte besitzen.

Zum Bereich der physikalischen Grössen, die durch im weiteren Sinne lösbare Operatoren gekennzeichnet sind, gehören natürlich nicht nur Koordinate und Impuls, sondern auch andere Grössen, wie z. B. die Energie der mit positiver Energie versehenen Elektrons, das sich im Feld des Protons bewegt.

---

[2] Siehe J. von Neumann: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik (Springer, Berlin, 1932) Kap. III. § 3.

[3] $\mathbf{R} = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda\, d\mathbf{E}\,(\lambda)$ und $\mathbf{F(R)} = \int_{-\infty}^{\infty} F(\lambda)\, d\mathbf{E}\,(\lambda)$

$$\mathrm{F}\,(\lambda) = \lambda'_n \quad \text{für} \quad \lambda \in I^{(n)}\,, \qquad \text{also}$$

$$\mathbf{F(R)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{\lambda_{(n)}}^{\lambda_{(n+1)}} \mathrm{F}\,(\lambda)\, d\,\mathbf{E}\,(\lambda)\,, \quad \text{wo } [\lambda_{(n)}, \lambda_{(n+1)}] = I^{(n)}$$

$$\mathbf{F(R)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \lambda'_n \int_{\lambda_{(n)}}^{\lambda_{(n+1)}} d\mathbf{E}\,(\lambda) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \lambda'_n\, \mathbf{E}\,(I^{(n)})\,.$$

3. Freies System

In Eigendarstellung ist der Operator **q** der Koordinate der Operator der mit der Koordinate durchgeführten Multiplikation.[4] Die Einheitszerlegung $\mathbf{E}(\lambda)$ des Operators **q** hat die folgenden Eigenschaften:

$$\mathbf{E}(\lambda) f(q) = \begin{cases} f(q) & \text{für} \quad q \leq \lambda, \\ 0 & \text{für} \quad q > \lambda, \end{cases}$$

wo $f(q)$ ein beliebiges Element des Hilbert-Raumes ist.

Im Sinne des Vorhergehenden kann der Operator der Grösse $F(q)$ folgenderweise gebildet werden:

$$\mathbf{F}(\mathbf{q}) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} q'_k \mathbf{E}(I^{(k)}),$$

wo q'_k ein beliebiger, im Intervall $I^{(k)}$ liegender Koordinatenwert ist. Die Eigenwertgleichung des Operators $\mathbf{F}(\mathbf{q})$ ist die folgende:

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} q'_k \mathbf{E}(I^{(k)}) \varphi(q) = \lambda \varphi(q).$$

Die Eigenwerte dieser Gleichung sind durch die Zahlen q'_k dargestellt. Zum Eigenwert q'_k gehören diejenigen Eigenfunktionen, die ausserhalb des Intervalles $I^{(k)}$ verschwinden, und innerhalb des Intervalles den Hilbert-Raum der quadratisch integrierbaren Funktionen bilden. Aus dem Hilbert-Raum kann dann ein vollständiges orthonormiertes Funktionensystem ausgewählt werden. Dieses System besitzt unendlich viele, jedoch abzählbare Elemente. Jeder Eigenwert q'_k des Operators $\mathbf{F}(\mathbf{q})$ ist demzufolge unendlichmal entartet.

Ein vollständiges orthonormiertes System, welches zum Eigenwert q'_k angegeben werden kann, ist das folgende:

$$\varphi_{kl} = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{m_k}} e^{\frac{2\pi i}{m_k} q} & \text{für} \quad q \in I^{(k)} \\ 0 & \text{sonst}, \end{cases} \qquad (1 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

wo m_k die Länge des Intervalles repräsentiert.[5]

---

[4] Einfachkeitshalber haben wir unsere Untersuchungen nur im eindimensionalen Fall durchgeführt. Die mehrdimensionale Verallgemeinerung ist sehr leicht, doch macht die Bezeichnungsart überflüssig kompliziert.

[5] Zwecks Beseitigung der Divergenzschwierigkeiten der Feldtheorie haben viele Autoren Koordinatenoperatoren mit einem diskontinuierlichen Spektrum eingeführt. Sowohl die Zielsetzungen, wie auch die Methoden dieser Abhandlungen weichen von denen der unseren ab.

Wenden wir jetzt auf die Eigenfunktion $\varphi_{kl}(q)$ den Operator des Impulses an:

$$\frac{\hbar}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}\varphi_{kl}(q) = \frac{h}{m_k} l\,\varphi_{kl}(q) \qquad \text{für} \qquad q \in I^{(k)}$$

Der Zustand $\varphi_{kl}(q)$ ist also auch ein Eigenzustand des Impulsoperators. Im Zustand $\varphi_{kl}(q)$ befindet sich das System sicherlich im Intervall $I^{(k)}$, und sein Impuls ist scharf bestimmt:

$$p = \frac{h}{m_k} l \qquad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots).$$

Damit ist die Entartung aufgehoben.

4. In einen Raumbereich beschränktes System

Nehmen wir einen ziegelförmigen Raumbereich, dessen Wände die Q-Achse in den Punkten $q = a$ und $q = b$ schneiden. In diesen Raumbereich ist ein quantenmechanisches System eingeschränkt. Die q-Koordinate des Systems wird sicher im Intervall (a, b) liegen. Von seinem Impuls ist bekannt, dass er gewisse diskontinuierliche Werte aufnehmen kann. Im Falle eines äusseren Kraftwirkungen nicht ausgesetzten Systems sind diese Werte die folgenden:

$$p_l = \frac{h}{b-a}\left(\frac{\alpha}{2\pi} + l\right), \qquad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

(α ist der beliebige Phasenfaktor). Die Eigenfunktionen sind:

$$\varphi_l = \frac{1}{\sqrt{b-a}} e^{\frac{2\pi i}{b-a} q} \qquad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

Die approximative Messung des Ortes eines freien Systems ist also mit dem Einschränken des Systems in einen Raumbereich äquivalent.

In diesem Falle besteht die Unbestimmtheitsbeziehung nicht in ihrer ursprünglichen Gestalt, da ja $\Delta p = 0$ und Δq endlich ist, also $\Delta p \cdot \Delta q = 0 < \frac{\hbar}{2}$

Ein anderer, ähnlicher Zusammenhang ist jedoch erkennbar.

Die Differenz zwischen zwei möglichen Werte des Impulses ist:

$$p_{l+1} - p_l = \frac{h}{b-a}$$

Wenn $p_{l+1} - p_l$ mit δp und $b - a$ mit δq bezeichnet wird, erhalten wir die folgende Beziehung:

$$\delta p \cdot \delta q = h \, .$$

Dieselbe Beziehung besteht zwischen Energie und Zeit, vorausgesetzt, dass die Beschränkungsumstände entsprechend sind:

$$\delta E \cdot \delta t = h \, .$$

Zusammenfassend: diese Umstände können im Falle als entsprechend betrachtet werden, wenn die eine Grösse nur zwischen zwei bestimmten Werten einen beliebigen Wert aufnehmen kann, und die Werte der anderen Grösse diskontinuierlich sind. Bei der ersten Grösse ist die in dieser Relation befindliche Differenz mit den zwei Randwerten gleich. Bei der zweiten Grösse wird die Differenz durch den Abstand zwischen den zwei diskontinuierlichen Werten bestimmt. Das erklärt auch den Umstand, warum die Messung das System bei den Heisenbergschen Gedankenexperimenten beeinflusst. Bei diesen Experimenten erfolgt die Messung so, dass das System in einen Raumbereich beschränkt wird. Da die Einschränkung auch die möglichen Werte der kanonisch konjugierten Grösse bestimmt, wird das System dadurch wirklich bedeutend beeinflusst werden.

5. Gültigkeitsgrenzen

Die bisherigen Erörterungen bezogen sich auf ein idealisiertes Bild eines Systems. Die Idealisierung war zweierlei. Es wurde angenommen, dass 1. das Einschränken in einen Raumbereich wirklich durchgeführt, d. h. ein System zwischen unendlich hohe Potentialwände eingesperrt, und 2. der Ort der Potentialwände scharf angegeben werden kann. Diese Annahmen sind aber in Wirklichkeit nicht realisierbar.

Aus der Nichtrealisierbarkeit der zweiten Annahme folgt, dass der Impuls des in einen Raumbereich eingeschränkten Systems doch nicht ganz scharfe Werte annehmen wird. Es ist immer wahr, dass $p = \frac{h}{m} l$, aber wenn m unbestimmt ist — es kann nämlich Werte zwischen $m - d$ und $m + d$ auf nehmen —, dann wird der Wert p zwischen $\frac{h}{m+d} l$ und $\frac{h}{m-d} l$ liegen. Wenn

$$\frac{h\,l}{m-d} \geq \frac{h\,(l+1)}{m+d} \, ,$$

vermischen sich die zu verschiedenen Niveaus gehörenden Messwerte und damit wird das Spektrum kontinuierlich. Wenn

$$\frac{hl}{m-d} \geq \frac{h(l+1)}{m+d},$$

dann ist die Bedingung der Vermischung die folgende:

$$d \geq \frac{m}{2l+1}.$$

Wenn man von der Idealisierung konsequent absieht, wird endlich das Wellenpaketbild erreicht.

Aber das gleiche geschieht auch wenn von der ersten Annahme abgesehen wird. Eine unendlich hohe Potentialwand kann in Wirklichkeit nicht zustande gebracht werden. Wenn die Potentialwand von einer endlichen Höhe ist, dann wird infolge des Tunneleffekts die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Systems nirgendswo verschwinden, und das führt wieder zum Wellenpaketbild.

Endlich kann man sagen, dass die allgemeinste Aussage von kanonisch konjugierten Grössen gleichzeitig durch das Wellenpaketbild gegeben werden kann. In diesem Falle bleibt die Beziehung $\delta p \cdot \delta q = h$ gültig, δq bedeutet natürlich die Breite des Wellenpakets, und δp den ungefähren Wert des Impulses. Statt des Gleichheitszeichens ist es richtiger, das Zeichen der annähernden Gleichheit anzuwenden: $\delta p \cdot \delta q \approx h$.

6. Massenerscheinungen

Bei den Massenerscheinungen untersuchen wir nicht ein einziges quantenmechanisches System, sondern irgendein anderes makroskopisches System, welches wir Messgerät nennen. Es ist charakteristisch für die quantenmechanischen Systeme, dass wenn sie mit Messgeräten in Wechselwirkung treten, sie Ereignisse hervorrufen, die nicht eindeutig bestimmt sind. Demzufolge werden wir nicht betreffs des Wertes der physikalischen Grösse, sondern betreffs ihres Erwartungswertes deterministische Schlussfolgerungen ziehen.

Die Heisenbergsche Unschärferelationen beziehen sich auf die Streuungen der physikalischen Grössen:

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{\hbar}{2}, \qquad \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Es muss nachdrüklich betont werden, dass der Unterschied zwischen den Unschärferelationen und den Relationen, die für ein in den Raumbereich beschränktes System gültig sind, sehr bedeutend ist. Die vorerwähnten Beziehungen gelten nähmlich für *ein System*, während die anderen für *Massenerscheinungen* gültig sind.

Der Verfasser möchte hiermit seinen besten Dank für die wertvollen Ratschläge und die Hilfe des Herrn Dozenten Dr. I. Fényes zum Ausdruck bringen.

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОМ ПОНИМАНИИ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Ф. ЕСЕНСКИ

Резюме

В работе в разных случаях исследуется, какие всеобщие заключения могут быть сделаны одновременно о канонически сопряженных величинах. Показывается далее, что между поведением единственной квантово-механической системой и квантово-механическим массовым явлением существует значительная разница.

A NEW MEASURING SYSTEM FOR QUANTUM EFFICIENCY MEASUREMENTS OF LUMINESCENT SUBSTANCES

By

G. T. BAUER

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION TECHNIQUE, BUDAPEST

(Presented by G. Szigeti. — Received 24. IX. 1959)

We describe an integrating measuring head for the relatively simple and quick measurement of the quantum efficiency of luminescent substances. The quantum efficiencies of some crystal phosphors were determined by comparing them to materials of known quantum efficiencies.

For the determination of the quantum efficiency of luminescent substances used for scientific, resp. industrial purposes many measuring methods have been published by different authors. These measuring methods can be divided into two groups. The measurement may lead either to the relation between the luminescent energy emitted and the exciting energy absorbed [1, 2, 3] or to the proportion of heat produced within the luminescent powder to the exciting energy [4, 5, 6, 7]. For each known procedure one has to measure separately the energy distribution of the luminescent spectrum of the substance investigated and the energy distribution of the exciting radiation too, if the latter does not come from a source of energy emitting homogeneous radiation. The measurement of spectral energy distributions and the numerical or graphical evaluation of the results is rather lengthy. The examination of the quantum efficiency variations of certain luminescent substances under the influence of different physical factors can in some cases be carried out only in a very complicated way, because the factor influencing the quantum efficiency can lead also to the alteration of the energy distribution of the luminescent spectrum. The use of a special integrating device rendered possible a considerable simplification and speeding up of the quantum efficiency measurements.

The role of the integrating measuring device of specified spectral response in the quantum efficiency measurement

Be $I_g(\nu)$ the spectral energy distribution of the exciting radiation reaching the substance to be measured during unit time and $I_e(\nu)$ the spectral energy distribution of the luminescent radiation emitted by the substance during unit time, the quantum efficiency of the substance is then as follows:

$$\eta = \frac{\int_{a'}^{b'} \frac{I_e(\nu)}{\nu}\,d\nu}{\int_{a}^{b} \frac{I_g(\nu)}{\nu}\,d\nu}, \tag{1}$$

a and *b* are the limits for the spectral energy distribution of the exciting radiation, *a'* and *b'* those for the emitted radiation.

The spectral energy distribution is given generally not as a function of ν but as a function of λ. In this case

$$\int_{a} I(\nu)\,d\nu = \int_{c/b}^{c/a} \bar{I}(\lambda)\,d\lambda, \tag{2}$$

where $\bar{I}(\lambda)$ denotes the spectral energy distribution in wavelength, *c* the velocity of light. On the basis of Eq. (2)

$$\eta = \frac{\int_{c/b'}^{c/a'} \lambda \cdot \bar{I}_e(\lambda)\,d\lambda}{\int_{c/a}^{c/b} \lambda \cdot \bar{I}_g(\lambda)\,d\lambda} \tag{3}$$

The main part of our quantum efficiency measuring system is a light sensitive device, of which the spectral response in dependence on λ $E(\lambda)$, is proportional to the wavelength of the radiation

$$E(\lambda) = k \cdot \lambda\,. \tag{4}$$

A measuring head of a sensitivity according to Eq. (4), if its surface receives a radiation of a spectral energy distribution $\bar{I}(\lambda)$, measures a quantity

$$k \int_{c/b}^{c/a} \lambda \cdot \bar{I}(\lambda)\,d\lambda, \tag{5}$$

which is proportional to the number of photons reaching it. When the measurement of the relative number of photons emitted by the luminescent powder and the measurement of the relative number of the exciting photons absorbed within the luminescent powder are performed by such a measuring head, the quotient of the measured values gives directly the quantum efficiency, because the proportion factor is eliminated in this way.

The use of a measuring head of a sensitivity proportional to λ, and the spectral response of which comprises the wavelength ranges of the exciting radiation and of the emitted radiation, makes possible quantum efficiency measurements in an arrangement as that to be seen in Fig. 1.

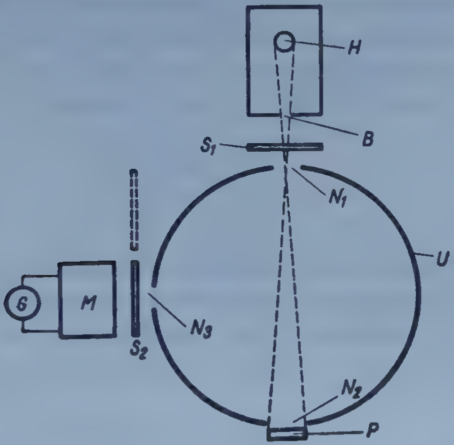


Fig. 1

The luminescent substance to be measured is put before the aperture N_2 of the integrating sphere U, covered on the inside by a material of a reflection coefficient independent of wavelength. The exciting radiation emitted by the source H reaches the sphere through the aperture N_1. The beam of rays is confined by the aperture B to such a degree that only the sample placed before the aperture N_2 is reached by direct radiation. The measuring head M of a sensitivity proportional to λ, is behind the aperture N_3 with its indicating meter G. The filter S_1 passes on only the exciting radiation. Behind the aperture N_3 different filters are placed during the measurement. When measuring the relative number of photons emitted by the sample P, before the aperture N_3 we have to put the filter S_2 of a constant transmission in the range of the emission spectrum. The relative number of the emitted photons can be read on the instrument G.

The relative number of the exciting photons falling on the aperture N_2 can be determined when a thick magnesium oxide layer of known reflectivity and of identical area is put in the place of P, and the filter before the aperture N_3 is removed.

The number of the photons arriving at the sample can be determined by a reflection measurement [8, 9]. The reflectivity of the sample P can be measured also using the above arrangement by comparison with a magnesium oxide sample, but in this case a filter identical with S_1 must be put before the aperture N_3 in order to retain the luminescent radiation.

Denoting by l_p the relative number of the photons emitted by the material which reach the measuring head and by l_m the relative number of the exciting photons reflected from the magnesium oxide to the measuring head, by r_p the reflection coefficient of the phosphor, resp. by r_m that of magnesium oxide, by d the transmission factor of the filter S_2, the quantum efficiency can be calculated by means of the following formula:

$$\eta = \frac{l_p(1 - r_m)}{l_m(1 - r_p) \cdot d} \tag{6}$$

When comparison is made with a material of known quantum efficiency η_a and of reflectivity r_a, the measurement is simpler and if the exciting radiation is homogeneous, it is sufficient if the sensitivity of the measuring head is proportional to the wavelength only in the wavelength ranges of the emission spectra.

In this case

$$\eta = \frac{l_p(1 - r_a)}{l_a(1 - r_p)} \cdot \eta_a \tag{7}$$

If the spatial distributions of the emitted, resp. reflected radiation of the samples to be compared are identical, it is not necessary to perform the quantum efficiency measurement in an integrating sphere.

Construction of the measuring head of a sensitivity proportional to λ

The most important part of the whole apparatus is the light-sensitive device of a sensitivity proportional to wavelength, i.e. the measuring head. Such a light-sensitive device can be constructed by the combination of various optical elements. In the instrument developed by us chiefly for comparison measurements, the spectral response of a spectroscope and of an electron multiplier together has been appropriately modified by means of a light restricting mask (Fig. 2). For the correction of the spectral response of light sensitive devices various mask constructions have already been used in colorimetry and photometry [10, 11].

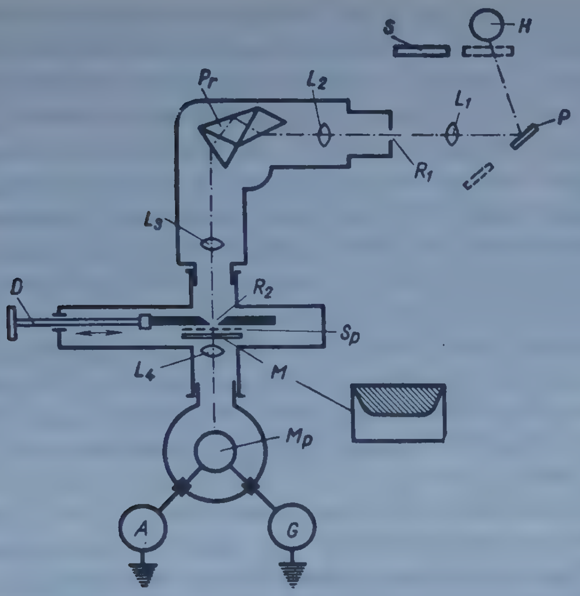


Fig. 2

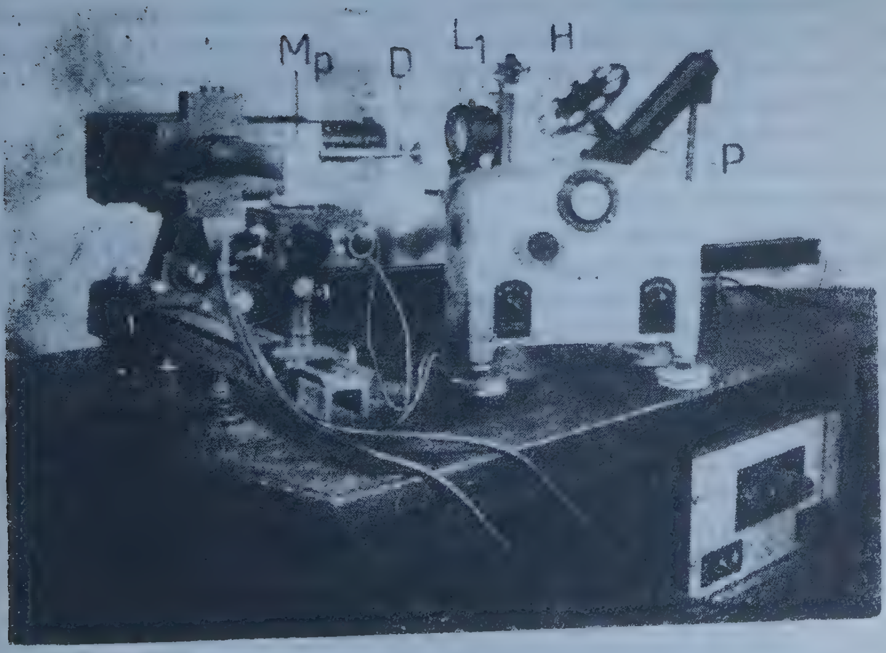


Fig. 3

A part of the luminous flux emitted by the luminescent layer P excited by the low-pressure mercury vapour lamp H and focused by the lens L_1, reaches the entrance slit R_1 of the monochromator. The light passes through the collimator lens L_2, the prism P_r and the camera objective L_3. The spectrum of the luminescent substance appears in the plane S_p. A light restricting mask M placed behind the spectrum reduces the transmitted luminous flux in a smaller or higher degree in the different parts of the spectrum. The lens L_4 focuses the transmitted part of the beam on the surface of the electron multiplier M_p fed by the high tension power supply A. The photocurrent of the electron multiplier is measured by the galvanometer G. The slit R_2 is movable in measurable steps before the spec- trum plane, its position being read on drum D. The slit R_2 is used only for the calibration of the measuring head and afterwards it can be discarded. Is the slit before any part of the spectrum, only a spectral band of 90 Å average width is transmitted, the rest is blocked by the slit housing.

Our quantum efficiency meter is based on an UM 2 monochromator. The exit slit of the monochromator was removed and an easily removable extension was fitted in its place in which the slit R_2 movable by a screw which is turned by the drum D, the mask and the lens L_4 were housed. To the output of the extension a light shut-off device is adjustable in which there is a 1P21 electron multiplier.

The photograph of the measuring head so constructed can be seen in Fig. 3. Several samples can be mounted in holders, formed on the rotatable disc placed obliquely before the entrance slit of the monochromator. Rotating the disc these powders can be measured in quick succession.

The mask must be shaped so that the total spectral response of the system consisting of monochromator, mask and electron multiplier should be proportional to the wavelength.

In the course of the determination of the shape of the mask we examined at first — by means of a low-pressure mercury vapour lamp — the wavelength of the light reaching — through the slit R_2 — the electron multiplier for different drum positions "1". Thereafter, by moving the slit R_2 along the spectrum we measured the spectrum of a calibrated tungsten band lamp, set up in place of the sample P. With the knowledge of the black body temperature of the band lamp the desired shape of the mask can be calculeted from the measurements [12]. Fig. 4/a shows the ideal shape of the mask calculated between 4000 and 6900 Å.

In order to facilitate the construction of the mask, we covered its central part with a 2 mm thick Schott NG 5 filter. The mask modified in this way is shown in Fig. 4/b.

After setting up the mask in its final position, we controlled the spectral response of the measuring head also by measuring the spectrum of the band lamp. Fig. 5 shows the galvanometer deflections calculated in case of an ideal light sensitive device (taking into consideration the spectral dispersion) and the effective measuring results at different drum positions. This control measurement shows that the ideal shape of mask was sufficiently approximated.

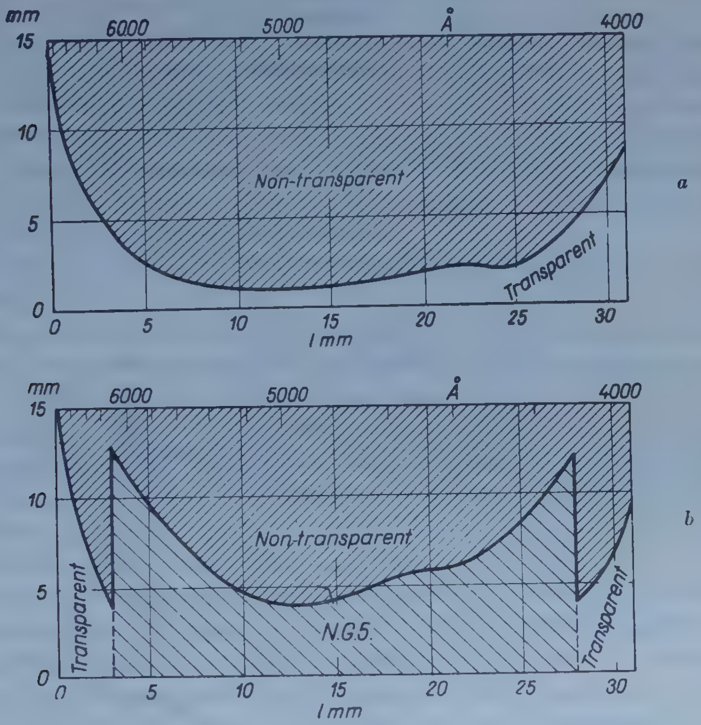


Fig. 4

A light sensitive element of a sensitivity proportional to wavelength can be realized also in another way [13]. The overall transmission of the filters Schott NG 2 (0.1 mm) + BG 17 (1.5 mm) + GG 18 (1 mm) is proportional to the wavelength between 3800 and 7000 Å (Fig. 6). If the filters are set up in an adequate arrangement in conjunction with a thermopile as light sensitive element, it is possible in a relatively simple manner to come up to the expectations.

Measurements and results

The quantum efficiency of various crystal phosphors has been measured by comparing them with materials of known efficiency. The quantum efficiency of the materials used as the basis of comparison was earlier determined

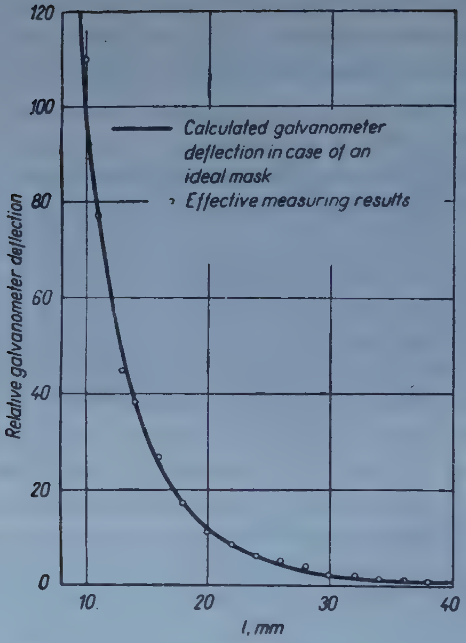

120
100
80
60
40
20
0
Relative galvanometer deflection
10
20
30
40
l, mm
Calculated galvanometer deflection in case of an ideal mask
Effective measuring results

Fig. 5

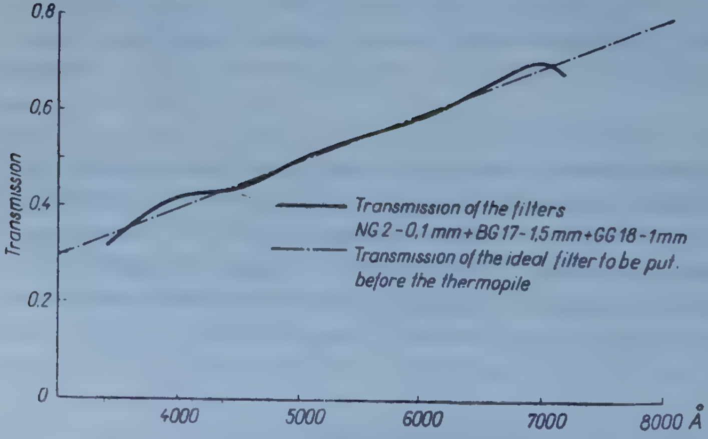

0,8
0,6
0,4
0,2
0
Transmission
4000
5000
6000
7000
8000 Å
Transmission of the filters NG 2 - 0,1 mm + BG 17 - 1,5 mm + GG 18 - 1 mm
Transmission of the ideal filter to be put before the thermopile

Fig. 6

y Mr. Bodó, by means of the calorimeter method [5]. The ratio of the emitted hotons was measured in an arrangement according to Fig. 2. The use of an ntegrating sphere was unnecessary, for other measurements have shown that patial distributions of the luminescent light for the very fine-grained powders n which form they were subjected to comparison, differ from each other only o a negligibly small degree.

The samples were excited by a low-pressure mercury vapour lamp, in he spectrum of which the 2537 Å line predominates. According to the measu- ements the samples were excited only in a very slight degree by other lines f the mercury vapour lamp. The relative number of the photons emitted by he mercury vapour lamp in the visible range and reflected on the examined owders was obtained by inserting a separate glass plate (S in Fig. 2). In the alculations this fact was taken into account.

The ultra-violet reflection measurements were carried out at a wave- ength of 2537 Å.

We measured the quantum efficiency of halophosphates activated with ntimony and manganese, of willemites activated with manganese and of agnesium tungstate, all prepared in our laboratory.

The average efficiency of fifteen calcium halophosphate samples of ifferent compositions was found to be 0.87, with a highest value of 0.936.

The average efficiency of four willemite samples was 0.88, with the ighest efficiency of 0.93.

The efficiency of our magnesium tungstate sample was 0.97.

The accuracy of the present measurements depends mainly on the degree f accuracy with which the quantum efficiency of the cadmium borate ($\eta = 0.51$) and halophosphate ($\eta = 0.82$) samples used as a basis of comparison as measured. For the proportion of the quantum efficiencies of these two ntirely different materials, the same result has been obtained within the rror of measurement, by both methods (1,61, resp. 1,59). Among the causes f error there are still to be mentioned: the shape and length of the mask iffering a little from the ideal one and the possible variations of the sensitivity f the electron multiplier [14].

When the quantum efficiencies of the two materials used as a basis of omparison are given exactly, the relative error of the above measurement is resumably not higher than ±3%.

Acknowledgments

The author would like to express his thanks to Mr. A. Somkuti for his aluable remarks concerning the further development of this device, to Mr. J. Patak for the design of the demountable extension and to Mrs. K. Poppe for her skilful assistance in the calibration and measurement.

REFERENCES

1. G. R. Fonda, J. Phys. Chem., **43**, 574, 1939.
2. F. A. Kröger, "Some Aspects of the Luminescence of Solids", Elsevier Publishing Co New York, 1950.
3. V. V. Antonov Romanovszkij and M. T. Epstejn, DAN **64**, 483. 1949.
4. N. N. Alencev, ZSETF, **21**, 133. 1951.
5. Z. Bodó, Acta Phys. Hung., **3**, 23, 1953.
6. Gy. Gergely, Acta Phys. Hung., **7**, 1, 1957.
7. J. Tregellas-Williams, Journ. Electrochem. Soc., **105**, 173, 1958.
8. Z. Bodó, Acta Phys. Hung., **1**, 135, 1951.
9. H. K. Hammond and I. Niemiroff, J. Opt. Soc. Am., **42**, 367, 1952.
10. W. D. Wright, "The Measurement of Colour", A. Hilger Ltd., London, 1944.
11. H. Korte and M. Schmidt, Lichttechnik, **6**, 355, 1954.
12. J. C. De Vos, Thesis, Amsterdam, 1953.
13. Hungar. Patent Nr. 146107.
14. L. Foitzik and H. Zschaeck, Experim. Techn. d. Physik, **4**, 111, 1956.

НОВОЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Т. Г. БАУЕР

Резюме

В работе дается описание интегрирующей головки, применение которой дает возможность для относительно простого измерения квантового выхода люминесцирующих материалов. Измерительной головкой, пригодной для выполнения относительных измерений, были проведены измерения квантового выхода кристаллофосфоров относительно материалов с известным квантовым выходом.

PHASE SHIFT ANALYSIS OF COMBINED COULOMB AND NUCLEAR SCATTERING

By

T. Tietz

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, UNIVERSITY ŁÓDŹ, ŁÓDŹ, POLAND

(Presented by A. Kónya. — Received 23. X. 1959)

In this paper we derive an exact formula for the phase shift of combined Coulomb and nuclear scattering. The formula derived for the above-mentioned phase shift allows us to calculate the phase shift exactly if only we know a sufficiently large zero of the solution of the Schrödinger equation containing Coulomb and nuclear potential. The above-mentioned zero has to be computed numerically.

In the analysis of proton-proton scattering, as known, the presence of a Coulomb potential causes some additional complications. These complications are of a type that makes it very difficult to calculate the analytical expression for the phase shift for the given nuclear potential, which includes the Coulomb interaction. We write the basic Schrödinger equation for a two-proton system [1] in the following form:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{M}\Delta + V(r) + \frac{e^2}{r}\right]\Psi(r,\vartheta) = E\,\Psi(r,\vartheta). \tag{1}$$

In this equation for $\Psi(r,\vartheta)$ the symbol M denotes the proton mass, e the elementary charge, E the relative kinetic energy which is just half the incident proton energy in the laboratory system. In eq. (1) $V(r)$ is the nuclear potential which is assumed to be central. If we expand $\Psi(r,\vartheta)$ in the well-known manner it becomes

$$\Psi(r,\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{u_l(r)}{r} P_l(\cos\vartheta)\,, \tag{2}$$

and then $u_l(r)$ must satisfy the following differential equation:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \left(k^2 + v(r) - \frac{1}{\varrho r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\right]\cdot u_l(r) = 0. \tag{3}$$

The symbols $k, \varrho, v(r)$ appearing in eq. (3) have the following meaning:

$$k^2 = ME/\hbar^2,\; v(r) = -MV(r)\,\hbar^2 \text{ and } \varrho = \hbar^2/(Me^2). \tag{4}$$

For the function $u_l(r)$ we require the following asymptotic behaviour for large r, as also the following boundary condition for the zero point, namely,

$$u_l(r) \rightarrow \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} - \eta \ln 2\,kr + {}_c\sigma_l + {}_n\sigma_l\right) \text{ and } u_l(0) = 0, \tag{5}$$

where $\eta = 1/2\ k\varrho$. The asymptotic behaviour required above for $u_l(r)$ for large r as also the boundary condition at the zero point are always fulfilled, if only the nuclear potential $V(r)$ tends more rapidly to zero at infinity than $1/r$, and also the nuclear potential $V(r)$ is not more singular at the origin than $1/r^p$, where $p < 2$. As known, nearly all nuclear potentials fullfill the above-mentioned requirements. In the formula given by eq. (5) for the asymptotic behaviour of $u_l(r)$ the symbol ${}_c\sigma_l$ denotes the Coulomb phase shifts given exactly by

$$\exp\ (2i\,{}_c\sigma_l) = \Gamma(l + 1 + i\eta)/\Gamma(l + 1 - i\eta) \tag{6}$$

and ${}_n\sigma_l$ is the nuclear phase caused by the nuclear potential $V(r)$. In the pure Coulomb case it means that $V(r) \equiv 0$, the linear independent solutions of eq. (3) are known. If we denote by $G_l(1/2k\,\varrho, kr)$ and $F_l(1/2k\,\varrho, kr)$ the two independent solutions of eq. (3) for the pure Coulomb case and require from it the following asymptotic behaviours

$$\begin{aligned} G_l(1/2k\,\varrho, kr) &\rightarrow \cos\,[kr - (1/2\,k\,\varrho)\ln 2\,kr - (l\pi/2) + {}_c\sigma_l]\,, \\ F_l(1/2k\,\varrho, kr) &\rightarrow \sin\,[kr - (1/2\,k\,\varrho)\ln 2\,kr - (l\pi/2) + {}_c\sigma_l], \end{aligned} \tag{7}$$

then the functions having the above asymptotic behaviour, as known [2], are

$$\begin{aligned} G_l(1/2\,k\varrho, kr) + iF_l(1/2\,k\varrho, kr) &= \exp\,[\pi/4\,k\varrho - l\pi i/2 + i\,{}_c\sigma_l]\,. \\ &\qquad W_{-i/2k\varrho,\,l+1/2}(-2ikr), \\ G_l(1/2\,k\varrho, kr) - iF_l(1/2\,k\varrho, kr) &= \exp\,[\pi/4\,k\varrho + l\pi i/2 + i\,{}_c\sigma_l] \\ &\qquad W_{i/2k\varrho,\,l+1/2}(2ikr). \end{aligned} \tag{8}$$

In these equations the symbol W denotes the Whittaker function and F_l is given by

$$\begin{aligned} F_l(1/2\cdot\varrho, kr) = 1/2\ \exp\Big[&- i\pi\,(l+1)/2 - \pi/4k\,\varrho\,\frac{|\Gamma(l + 1 + i/2k\cdot\varrho)|}{\Gamma(2l + 2)} \\ &(2ikr)^{l+1}\ \exp - (ikr)\,F\,(l + 1 - i/2k\cdot\varrho, 2l + 2, 2ikr)\Big]. \end{aligned} \tag{9}$$

For large r we can express by means of F_l and G_l given by eqs. (7), (8) and (9) the solution $u_l(r)$ of eq. (3) as follows:

$$u_l(r) \to \sin({}_n\sigma_l)\, G_l(1/2\, k\varrho, kr) + \cos({}_n\sigma_l)\, F_l(1/2k\,\varrho, kr). \tag{10}$$

Eq. (7) for the asymptotic behaviours of F_l and G_l show that $u_1(r)$ given by eq. (10) has the required asymptotic behaviour given by eq. (5). Since $u_l(r)$ has an infinite number of zeros and for large r it is expressed by eq. (10), for a sufficiently large zero $r = r_0$ the right-hand term of eq. (10) vanishes. The vanishing of the above-mentioned term gives us a formula for the nuclear phase shift ${}_n\sigma_l$:

$$\operatorname{tang}({}_n\sigma_l) = -\frac{F_l(1/2\, k\cdot\varrho, kr_0)}{G_l(1/2\, k\cdot\varrho, kr_0)}. \tag{11}$$

The last formula for the nuclear phase shift ${}_n\sigma_l$ gives an analytical expression for it, since F_l and G_l are given. If we want to calculate ${}_n\sigma_l$ we must know the sufficiently large zero r_0 of the exact solution $u_l(r)$ of eq. (3). The zero of $u_l(r)$ should be calculated numerically. Formula (11) gives us, if we know r_0, the exact values for the nuclear phase shift ${}_n\sigma_l$. As we see from the physical literature [3] there is a tendency to present the functions F_l and G_l in tabular form, so the calculation of ${}_n\sigma_l$ would not be very difficult, because r_0 is to be found numerically. Knowing ${}_c\sigma_l$ and ${}_n\sigma_l$ we are able to calculate the scattering amplitude $f(\vartheta)$ of combined Coulomb and nuclear scattering from the following expression :

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left[\exp\left(2i({}_n\sigma_l + {}_c\sigma_l) - 1\right)\right] P_l(\cos\vartheta). \tag{12}$$

Here there is one important point to note: scattered and recoiled particles are both protons and can contribute to the scattering cross section. The real scattering amplitude is therefore not $f(\vartheta)$ given by eq. (12) but the superposition of $f(\vartheta)$ and $f(\pi - \vartheta)$, for if a particle is scattered through an angle, the recoil particle is ejected in the opposite direction $\pi - \vartheta$ in the center of mass system. Taking into consideration the exclusion principle as well as considering whether the spin state is singlet or triplet for the observed differential cross section we obtain the following formula [4]

$$\sigma(\vartheta) = \frac{1}{4}|f(\vartheta) + f(\pi - \vartheta)|^2 + \frac{3}{4}|f(\vartheta) - f(\pi - \vartheta)|^2, \tag{13}$$

where $f(\vartheta)$ is given by eq. (12). After simple calculations, as known [5] we can express $f(\vartheta)$ by means of the Coulomb scattering amplitude $f_c(\vartheta)$ as follows:

$$f(\vartheta) = f_c(\vartheta) + \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp(2i\, {}_c\sigma_l)(\exp 2i\, {}_n\sigma_l - 1) P_l(\cos\vartheta). \tag{14}$$

Since the Coulomb scattering amplitude $f_c(\vartheta)$ is known, knowledge of ${}_n\sigma_l$ allows us to calculate both the scattering amplitude $f(\vartheta)$ given by eq. (14) and the differential cross section given by eq. (13).

REFERENCES

1. L. Hulthén and M. Sugarwara, Encyclopedia of Physics edited by S. Flügge. Vol. **30**, 57, 1957, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heildelberg.
2. M. Abramowitz. J. Math. Phys., **33**, 111, 1954; I. A. Stegun and M. Abramowitz, Phys. Rev., **98**, 1851, 1955. See also J. Maixner, Encyclopedia of Physics edited by S. Flügge. Vol. **1**, 164, 1956, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg.
3. See for instance the papers of G. Breit and his collaborators.
4. See reference (1).
5. T. Tietz, Il Nuovo Cimento, **8**, 765, 1958.

АНАЛИЗ СДВИГА ФАЗ КОМБИНИРОВАННОГО КУЛОНОВСКОГО И ЯДЕРНОГО РАССЕЯНИЯ

Т. ТИТЦ

Резюме

В работе выводится формула сдвига фаз для уравнения Шредингера. Данная формула для сдвига фаз точна и является действительной для потенциала, состоящего из двух частей, из потенциала Кулона и ядерного потенциала, быстро стремящегося к нулю.

INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF DESOXYRIBONUCLEIC ACID

I. APPROXIMATE CALCULATION OF THE π-ELECTRON OVERLAP BETWEEN ADJACENT NUCLEOTIDE BASES. PROBABLE CONSEQUENCES

By

J. LADIK*

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR CHEMISTRY OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by G. Schay. — Received 30. X. 1959)

The results obtained for the approximate quantum mechanical π-electron overlap integrals between the parallel nucleotide bases of DNA at a distance of 3,36 Å from one another indicate the existence of a non-negligible π-electron interaction between the adjacent bases of DNA. In order to carry out the calculations, details of which are given in the Appendix, it was necessary to construct approximately the lowest LCAO MO-s of the pyrimidine and purine ring and a screw rotation of 36° between the adjacent bases around the axis of the helix relative to each other had to be taken into consideration.

This paper endeavours to explain the great biological effect of physical or chemical changes localized in small parts of DNA (the effect of X-ray-, particle beam and ultraviolet irradiation; spontaneous mutation due to the alteration of the sequence in one point) by taking into account the mobility of the electrons along the long axis of the DNA macromolecule. Further, it shows the possible genetical importance of the fact that on the basis of the different overlap integral values between the different rings it may be expected that the electron distributions belonging to the various base sequences of DNA differ from one another.

On the basis of the calculations it was possible to give an interpretation of the important role which the substitution on the C atom 5 in the pyrimidine ring is playing from a biological point of view. Finally, the paper deals with the possibility of explaining the so-called anomalous absorption of the ultraviolet spectrum of DNA by means of the π-electron interaction between the bases.

Introduction

The nucleotide bases of desoxyribonucleic acid are arranged perpendicularly upon the axis of the double right-hand helix of DNA, parallel to one another at a distance of 3,40 Å according to the stereo model of WATSON and CRICK [1a, 1b, 1c, 1d]. On the basis of this the X-ray diffraction data [2], known when the model was established, could be interpreted correctly. Since, however, according to the model a complete thread contains ten bases, there is a screw rotation of 36^0 between the bases lying one upon another. According to data recently obtained with X-ray diffraction [3a, 3b], the distance between the superposed bases has proved to be 3,36 Å instead of 3,40 Å.

For the explanation of the hypochromic effect observable in the ultraviolet absorption spectrum of DNA (the molecular extinction coefficient of

---

* Earlier: State Institute of Hygiene, Department of Biochemistry and Isotope Research, Budapest.

DNA being smaller than the value calculated by the superposition of the molecular extinction coefficients of the constituent nucleotides) the interaction of the π-electron orbitals belonging to different rings, which rings are superposed parallel to each other, was assumed by some authors [4a, 4b]. This assumption seems to be a very reasonable one, especially, when one takes into account, that in the graphite crystal with parallel network planes at a distance of 3,35 Å from one another a shift of the energy bands of the π-electrons of about 0,35 ev occurs, if also the interaction between the π-electrons of the different network planes is considered [5]. Quantum mechanical calculations for the π-electron interaction between individual nucleotide bases have not yet been accomplished according to my knowledge [6].

On the basis of the X-ray investigations [7, 8, 9] the adenine (A), guanine (G), thymine (T) and cytosine (C) bases occurring in DNA proved to be planar (an exception was guanine, where the N of the amino group showed a protusion of 0,11 Å from the plane of the ring) and the bond distances were found to lie between the values for pure single and double bonds. From the values obtained for the length of the C—O bond the conclusion has to be drawn that the crystallineous G, T and C bases are in their keto form. According to the spectroscopical data concerning ultraviolet [10, 11] and infrared absorption [12] these bases were found to be present also in DNA about $P_H = 7$ in their keto form. On the basis of these considerations it can thus be presumed that the N atoms in the purine and pyrimidine type bases mentioned above are in the sp_2 hybrid state and therefore a delocalized π-electron system extending over the whole ring is present in these compounds even in their keto form.

Calculation of the electron overlap between atoms belonging to rings situated one upon another

Considering that in DNA the individual bases are arranged parallel to each other in axial direction at a distance of 3.36 Å and remembering that the maximum values of the wave funtions of the π-electrons are in the direction perpendicular to the planes of the rings (see Fig. 1), as a first step in the investigations of the electron interaction between adjacent bases. with the aid of the SLATER's [13] approximate atomic $2p_z$ wave functions, the values of the one-electron quantum mechanical overlap integrals

$$S^{\pi,\sigma}_{A,B} = \int \psi_A(2p_z)\, \psi_B(2p_z)\, d\tau\,, \tag{1}$$

were calculated for the atom pairs C—C, N—N, O—O and C—N in case of an internuclear distance of 3.36 Å (the z-axis lies in the internuclear ax

Thus in this calculation the screw rotation of 36° around the axis of the helix between the parallel rings is not yet taken into account.

For a comparison also the values of the π-electron overlap integrals

$$S^{\pi,\pi}_{A,B} = \int \psi_A(2p_x)\,\psi_B(2p_x)\,d\tau \qquad (2)$$

were calculated for two C atoms being at a distance of 1,39 Å (the bond distance in benzene), for the atom pair C, N being 1,35 Å apart from one another (one of the C—N bond distances in adenine [7]) and for the atom pair C, O being at a distance of 1,25 Å from one another (the C—O bond distance in cytosine [9]). Here the x-axis is perpendicular to the line joining the two nuclei. Details of the calculations are given in part I of the Appendix.

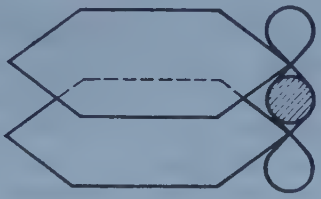


Fig. 1

Table I contains the values obtained.

Table I

Values of the overlap integrals

	$S^{\sigma,\sigma}_{A,B}$	$S^{\pi,\pi}_{A,B}$ $R = 1{,}39$ Å	$S^{\pi,\pi}_{A,B}$ $R = 1{,}34$ Å	$S^{\pi,\pi}_{A,B}$ $R = 1{,}25$ Å
C—C	0.03210	0.26300	—	—
N—N	0.00815	—	—	—
C—N	0.01527	—	0,21576	—
O—O	0.00182	—	—	—
C—O	—	—	—	0.20414

On the basis of the data given in Table I it becomes obvious that the value of the overlap integral of C atoms belonging to different bases is more than 10 per cent of the C—C π-electron overlap integral and 15 per cent of the C—N π-electron overlap integral within one ring. Considering that four of the six bonds in the pyrimidine ring and eight of the ten bonds in the purine ring are C—N bonds, it may be stated, that the electron overlap between the rings is not to be neglected in comparison with the electron overlap within the ring. Further (see Table I), the value of the C—N overlap integral between the rings is more than 7 per cent and the value of the N—N integral is more than 4 per cent of the C—N π-electron overlap integral within one ring, but the value of the O—O overlap integral between the rings has been found to be insignificant.

Approximate method for the determination of the electron overlap between the adjacent bases of DNA

Since the corresponding atoms of superimposed bases are in reality not covering each other completely, projections for two superimposed pyrimidine, for two superimposed purine as well as for one pyrimidine and one purine ring taken in the plane perpendicular to the macromolecule axis have been constructed. In these projections the rings were oriented relative to one another according to the results of the X-ray diffraction investigations [3b] (see Fig. 2). From the Figure it becomes obvious that in the case of the pyrimidine-purine combination with respect to the relative position of the rings it is not the same, whether the purine ring comes to lie below and the pyrimidine ring above or whether the inverse occurs (the "lower" end of the helix is the end of the molecule from where the order of the elements of the right hand helix is counter-clockwise). The distance between the projections of individual atoms in the superimposed bases (in the following denoted by ϱ) may be obtained with the aid of the scale given in the Figure.

Further, for the determination of the electron overlap between the different bases having a delocalized π-electron system, the detailed knowledge of their molecular orbitals would be necessary. These, however, are not to be found in the literature. Therefore, as a first approximation, instead of the molecular orbitals of the real adenine, guanine, thymine and cytosine bases the lowest LCAO molecular orbitals of such hypothetical purine and pyrimidine rings, respectively, were written down in which the electron distribution agrees with the probable electron distribution of adenine and uracil (the latter are taken on the basis of the X-ray investigations). In these molecular orbitals, however, the π-orbitals of the substituents have been neglected, since in this treatment the possibility of the overlap between the π-electron orbitals of the substituents, or between the π-orbital of some substituent and the π-orbital of some atom in such a ring which is the next upper or lower neighbour of the ring containing the substituent, is not taken into account. Only the determination of the differences between the electron overlaps between purine and pyrimidine rings, respectively, but not of the discrepancies in the overlaps of individual purine or pyrimidine bases is possible with this method. It must

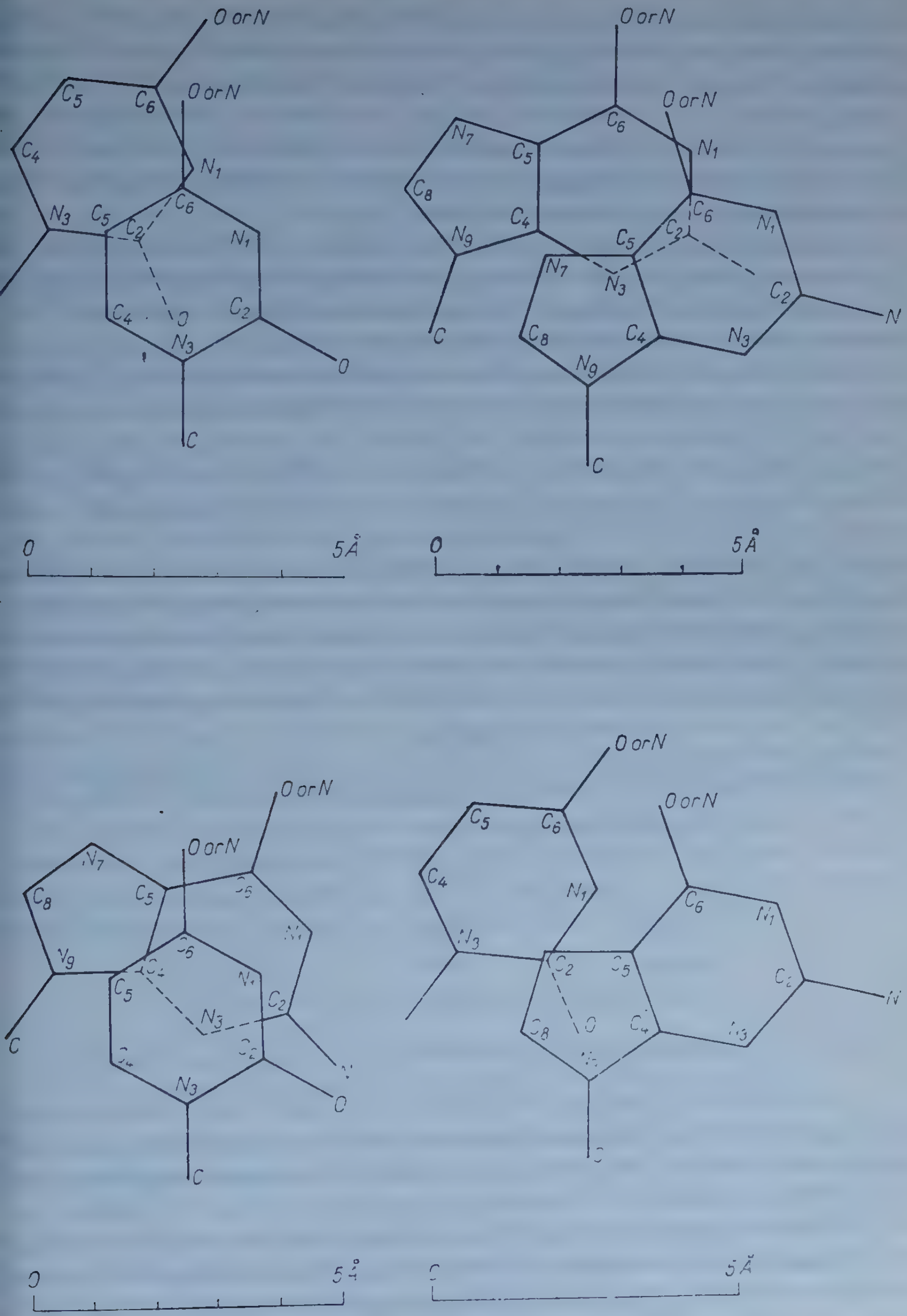


Fig. 2

be mentioned, however, that the possible deviation between the electron overlaps of the two different pyrimidine bases may chiefly be due to the difference in the electron distribution within the ring and not to the different overlap between the substituents, for the π-orbitals of the substituents are provided by the N or O atoms in every case and the overlap integral of the $2p\pi$ wave functions belonging to these centres is smaller than the overlap integral between two C atoms (see Table I).

It would be necessary to solve the quantum chemical problem of the four bases occurring in DNA with the LCAO molecular orbital method in orde to obtain the correct LCAO molecular orbitals by which the above neglections could be eliminated. Such calculations are in progress.

In order to obtain some information with the approximate lowest ψ_{P} and ψ_{Pu} LCAO molecular orbitals, the overlap integrals

$$S^{\sigma,\sigma}_{Pi,Pi} = \int \psi_{Pi}\psi_{Pi}\,d\tau\,, \quad (3a) \qquad S^{\sigma,\sigma}_{Pi,Pu} = \int \psi_{Pi}\psi_{Pu}\,d\tau\,, \quad (3c$$

$$S^{\sigma,\sigma}_{Pu,Pu} = \int \psi_{Pu}\psi_{Pu}\,d\tau\,, \quad (3b) \qquad S^{\sigma,\sigma}_{Pu,Pi} = \int \psi_{Pu}\psi_{Pi}\,d\tau \quad (3d$$

were calculated, where the first factor of the integrand denotes the molecula orbital of the "lower" base. Details of the calculations are given in Part II of the Appendix. The values of the overlap integrals, as well as the enumeratio of those atoms which according to the calculation play the most importan role with respect to the overlap in the individual cases are given in Table II

Table II

Values of overlap integrals between the bases and atoms playing the most important rol in the overlap

	Values of overlap integrals	Active centres
Pi—Pi	0,01353	C_2, C_5, (C_6)
Pu—Pu	0,01742	C_2, C_4, C_5, C_6
Pu(1)—Pi(u)	0,02071	Pu: C_2, C_4, C_5 Pi: C_2, C_5, C_6
Pi(u)—Pu(1)	0,00622	

As it may be seen from the Table, the values of the overlap integral show only a moderate deviation from one another in the first three cases whil in the case of Pi(l) — Pu(u) the value of the overlap integral was found to b essentially smaller.

The total probability for electrons to pass from one ring to another car be obtained by the calculation of all transition moment integrals between al molecular orbitals of the corresponding rings. These calculations are to b carried out when the molecular orbitals in adenine, guanine, thymine an cytosine bases have been determined. On the basis of the overlap integral values of Table II, which are not very large but may not be neglected, it becomes obvious, that a small conduction along the long axis of the DNA macromolecule might occur, at least if some of the rings are in an excited or ionized state.

From Table II it is also to be seen that for the pyrimidine ring in every case the greater part of the values of the overlap integrals is given by the atomic orbitals belonging to the C atoms 2 and 5 and to a smaller degree also to the C atom 6, whilst the highest degree of overlap in the purine ring is attained by the atomic orbitals belonging to the C atoms 2, 4, 5 and 6.

On the basis of such considerations an interpretation of the discrepancy between the roles of uracil occurring in RNA and of 5-methyl-uracil (thymine) occurring in DNA and between the roles of cytosine and of 5-methyl-cytosine, which occurs in individual T-phages, can be obtained. When the H attached to the C atom 5, which is important with regard to the overlap of the pyrimidine ring, is substituted by the methyl group showing a hyperconjugation effect, this changes the electron density at this atom and so also the coefficient in the LCAO MO-s of the AO belonging to the C atom 5. Therefore finally also the elctron mobility between the rings is changed. The rather large hyperconjugation effect of the methyl group substituted at the C atom 5 is clearly shown by the facts, that the maximum of the ultraviolet absorption of uracil appearing at 258 mμ is shifted to 265 mμ in the case of thymine, while the maximum of cytosine at 265 mμ occurs at 274 mμ with 5-methyl cytosine [19]. On the basis of the above considerations it is very probable that in consequence of the methyl substitution at the position 5 the mobility of the electrons along the long axis of the molecule is different in DNA from what it would be in such RNA molecules, which otherwise would show a stereo-structure identical with DNA, and in the DNA of T-phages containing 5-methyl cytosine or 5-oximethyl cytosine, respectively, the electron mobility differs from that in DNA molecules arising from other sources.

Probable consequences

1. *Possible interpretation of the considerable biological effect of physical and chemical alterations localized in small parts of DNA*

Several phenomena are known, which show, that a great biological effect may be brought about by physical or chemical alterations localized in a small art of DNA. So for the well-known phenomenon of the spontaneous mutation [see for example 20a] an explanation is given by WATSON and CRICK [1c] according to which one of the bases in DNA is present in the less probable other tautomer form, when the corresponding base of the other chain is being built in. In this way, for example, not thymine but cytosine will be bound to adenine, the sequence in the new DNA will be changed and consequently the mutation occurs. At the same time the recent genetical investigations of Benzer [20b] on T_2-phages led to the result that even a substitution of a single nucleotide pair in the DNA of the phage will be enough to induce a mutation of a gene consisting of about 1000 nucleotide pairs.

The situation proved to be the same in the case of inactivation of viruses in consequence of X-ray, electron- or heavy particle bombardment and in consequence of the effect of ultraviolet light quanta. It has been stated that in case of X-ray or particle bombardment most viruses can be inactivated by a single primary ionization in the so-called sensitive volume (essentially in the part containing the DNA) [21a]. In the cases of some larger viruses, however, it was shown that the inactivation could be achieved by a few primary ionizations [22a]. At the same time it could be stated that a primary ionization, an excitation or a secondary ionization produced by primary ionization can only take place at a distance of some Å-s from the orbitals of the ionizing particles [22b].

An explanation for the question of how a physical alteration localized in a small place is to cause another biological behaviour, is given by Butler [23] on the assumptions that by radiation 1. the DNA chain may be interrupted, 2. the saltlike DNA-histone bond at the end of the DNA chain, assumed by him, may break and this might cause the chromosome break which is observable also in the microscope and 3. an amino or oxy group of a base may break which would stop the synthesis of the other chain.

None of these explanations seems to be, however, entirely satisfactory. The probability of an interruption of both chains of the double helix at the same point and consequently the interruption of the whole DNA molecule seems not to be very large even in the case of inactivation by more hits. If, however, in consequence of an ionization or dissociation only one of the chains breaks off, the structure will still remain together and probably combine again. Even if that would not be the case, the other undamaged chain may be able to remain biologically active. In connection with the interpretation of the chromosome break it has to be mentioned that a kind of mechanism, by the aid of which the change occurring at another remote point of the molecule reaches the place of the weak salt-like bond, is implicitly assumed, since the particle causing the inactivation has only a very small chance to reach the molecule just at the weaker salt-like histone bond. Finally, by the break of individual end groups of the bases it could probably not be prevented in the case of a system being linked by H bonds in so many points as is the double helix of the DNA, that a base would be built in the corresponding position of the second chain during the reproduction. At most its quality is not certain, since it cannot be bound by H bonds to the damaged base of the first chain.

When different viruses were exposed to the effect of ultraviolet light most viruses were found to be inactivated after the absorption of only a single ultraviolet quantum in their nucleic acid part [20c, 21d]. Further, it was stated, that the inactivation spectrum of T-phages and influenza viruses is following approximately the absorption spectrum of nucleic acid [22c]. Butler [24] explains these experimental data with the assumption that the excitation energy taken up by the macromolecule during the ultraviolet absorption is dispersed into several bases and by breaking up several H bonds it denaturates the native structure. Since the energy of an ultraviolet quantum of about 250 mμ corresponds to the energy of about 20 H bonds, he assumes implicitly also here a kind of mechanism for the spreading of the energy. He gives, however, no answer to the question why the H bonds do not recombine if they break up in this way.

On the other hand, it may be assumed [25], that a change (like a break off of a substituent) occurring at any point of the DNA and localized in a small place (generally in 1 or 1—2 nucleotides) might alter the role which the DNA or through it the RNA is playing in the protein synthesis. According to this assumption the sequence of the amino acids in the protein molecule is "coded" by the sequence of the nucleotides and when a nucleotide is substituted by another, or, if merely the nucleotide is damaged, the sequence of the amino acids will be changed and the protein molecule exerts another biological effect or becomes biologically inactive. However, such a specific role, which the majority of the amino acids in the protein molecule is supposed to play, i. e. to induce a biological change in the case of substituting one for another, is hardly conceivable. This specific role is, however, implicitly assumed in the interpretation of the above-mentioned phenomena by the change of the protein synthesis.

On the basis of all these considerations it can be stated that hitherto in the literature no satisfactory interpretation has been given of the question of how one or a few physical or chemical alterations (ionization, excitation, dissociation, alteration of sequence) localized in small parts of the macromolecule are capable of bringing about such a change which finally will also lead to an alteration in the biological function of DNA particles.

Another possibility for the solution of this problem may be provided by taking into account the interaction between the nucleotide bases of DNA, a proof for which has been given by the above-described computation of the overlap integrals. With the assumption of the π-electron system of the macromolecule to be a uniform electron system it becomes quite obvious, how the effect of a change at any point of DNA is passed on in the direction of the long axis of the molecule and how it can exert an influence upon the whole molecule. In this way it becomes for example quite clear, how the effect of a physical alteration caused by radiation at any point of DNA makes itself felt in the place of the salt-like DNA histone bond assumed by **Butler** and how by splitting up this bond it can cause the break of the chromosome, or, how the energy of an ultraviolet light quantum absorbed by a given base is able to spread to other bases and may cause, according to the assumption of **Butler**, the break of the H bonds of about 10 bases.

By this mechanism with all its explanations for the passing on of the effect along the long axis of DNA no answer has, however, been given yet to the essential question: Why is the electron system of DNA or probably the electromagnetic field in it such a specific one, that a relatively very small change in the electron system can finally lead to alterations of genetical or biological properties, (see the above-mentioned example: about spontaneous mutation)? For a further examination of the problem the calculation of the π-electron energy bands of DNA and the investigation of the electromagnetic field in it is planned.

2. *Expected genetical consequences*

On the basis of the values for the different overlap integrals given in Table II it may easily be seen that π-electron interactions of different degree belong to the various nucleotide sequences of DNA when the overlap integral values between the individual nucleotides in Table II are taken as a first approximation of the degree of the interaction and these values are summarized for successive nucleotide pairs. As it is shown by the values given in the Table the π-electron interaction approximated in this way would become then the highest if all purine and pyrimidine bases of DNA were arranged successively without any dismembering. Should, however, as generally assumed, the sequence of the bases in DNA determine the genetical properties of the DNA macromolecule in question, a suitable differentiation for the almost infinite number of genetical properties could not be achieved by such an arrangement. The description of the calculation of the π-electron interaction belonging to two different sequences will be given in another paper [26]. A more exact determination of the different π-electron interaction values belonging to different sequences would be of course only obtainable with the knowledge of all molecular orbitals of the bases. It is probable, however, that the values computed by considering all the combinations between the different MO-s would show greater deviation from one another than do the one-electron overlap integral values, because the number of centres in the purine ring (9) is different from the number of centres in the pyrimidine ring (6).

If it will be possible to determine experimentally the nucleotide sequences of the DNA samples originating from different sources and to improve the theory for the electronic structure of the DNA, then on the basis of the above considerations a description of the genetically different DNA molecules as various π-electron systems and therefore also a characterization of individual genes finally as well-defined π-electron systems could probably be given.

3. *Spectroscopical conclusions*

As it is well known the intensity of the ultraviolet absorption spectra for both the RNA and the DNA is less than the intensity calculated on the basis of the superposition of the spectra of the four bases occurring in the nucleic acids (anomalous absorption), if on the basis of equation

$$\varepsilon (P) = \frac{A}{cd} \tag{4}$$

the molecular extinction coefficient of the nucleic acid refers to the concentration of phosphorus (where $A = \log I_0/I.$, d is the thickness of the layer measured in cm and c the phosphorus concentration in g-atom/l) [see for example 12b]. At the same time from a number of experimental investigations [27, 28, 29, 30] it followed that such physical effects, which induce the denaturation of the native DNA macromolecule, simultaneously increase the intensity of the absorption spectrum. It is therefore obvious that a mutual perturbation of the individual bases takes place in the native structure, so that the probability of those electron transitions by which the absorption spectrum is brought about will decrease.

According to recent investigations [4b], [31] this diminution of the intensity appears also in a single oligonucleotide chain and is therefore not achieved by the H bonds which join the two helices of DNA.

It was assumed by LALAND and his coworkers [4a] as well as MICHELSON [4b] that the reduction of the ultraviolet absorption is a consequence of the mutual perturbation of the π-orbitals of the parallel bases, to this assumption, however, no support was given by computations. On the basis of the above calculations the interaction between the π-electrons may be considered as verified, however, in order to prove that this interaction actually leads to a decrease of the intensity it would be necessary to calculate the values of the oscillator strength

$$f = 1{,}08 \cdot 10^{-5} \nu G R^2, \tag{5}$$

which gives theoretically the probability of the electron transition for the cases of free bases and for bases being in interaction (in the formula ν is the wave number corresponding to the transition in cm^{-1}, $G = 1$ for the case of a transition into a non-degenerated upper state and $G = 2$ for the case of a transition into a doubly degenerated upper state, R is the absolute value of the transition moment vector). It is thus necessary to calculate the transition moment vectors

$$\bar{R}_1 = \int \psi_g^0 \sum_i \bar{r}_i \psi_e^0 \, d\tau \qquad (6)$$

for the individual electron transitions of the individual unperturbed bases and this should be compared with the corresponding values of

$$\bar{R}_2 = \int \psi_g' \sum_i \bar{r}_i \psi_e' \, d\tau \qquad (7)$$

calculated with the perturbed wave functions. In the equations ψ_g^0, ψ_e^0 and ψ_g', ψ_e', denote the unperturbed and perturbed many-electron wave functions, respectively, of the ground and the excited state, $\bar{r}_i$ is the position vector of the i-th electron, the summation has to be extended over all π-electrons and $d\tau = d\tau_1 \, d\tau_2 \, \ldots \, d\tau_N$ is the volume element of the 3 N-dimensional configuration space, if N is the number of the π-electrons.

This rather complicated calculation, at least for the case of the pyrimidine dinucleotides, is contemplated to follow the determination of the LCAO MO-s of the free bases.

I wish to express my gratitude to Prof. C. A. COULSON for his valuable mathematical advice and encouragement given by correspondence during my work, to Prof. D. SHUGAR, who kindly placed some experimental data at my disposal before publication and drew my attention to valuable data in the literature. I am indebted to Prof. F. B. STRAUB for his careful criticism concerning the biological part of my work, to Dr. T. HOFFMANN, Doctor of Physical Sciences for critical discussions concerning the physical part of my work and to Dr. I. SZÉKÁCS by whom valuable data in the literature were brought to my notice.

Appendix

I

The evaluation of the overlap integrals of type (1) and type (2), was carried out with the aid of SLATER's approximate atomic wave functions [13]

$$\psi(2p_z) = \left(\frac{c^5}{32\pi}\right)^{1/2} z e^{-\frac{c}{2}r} = \left(\frac{c^5}{32\pi}\right)^{1/2} r \cos\vartheta \, e^{-\frac{c}{2}r}, \qquad (1')$$

respectively,

$$\psi(2p_x) = \left(\frac{c^5}{32\pi}\right)^{1/2} x e^{-\frac{c}{2}r} = \left(\frac{c^5}{32\pi}\right)^{1/2} r \sin\vartheta \cos\varphi \, e^{-\frac{c}{2}r}, \qquad (2')$$

where r and ϑ denote the distances measured from the corresponding centre and the polar angle, respectively, and φ is the azimuth taken around the z-axis (the direction of the internuclear axis). The constants c occurring in the wave functions are obtainable for the different atoms on the basis of SLATER's rules.

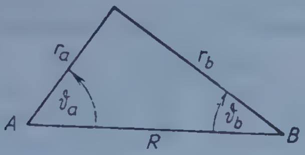


Fig. 3

The evaluation of the integral (1), which gives the overlap of the π-electron orbitals belonging to different rings for the case of equal centres was carried out on the basis of the expression

$$S^{\sigma,\sigma}_{A,A} = \left(-1 - x - \frac{x^2}{5} + \frac{2}{15}x^3 + \frac{1}{15}x^4\right)e^{-x}; \quad x = R\frac{c}{2} \qquad (3')$$

given in the literature [14].

For the case of different centres the integral (1) may be expressed by auxiliary functions [15],

$$S^{\sigma,\sigma}_{A,B} = \frac{1}{16}(\bar{\alpha}\bar{\beta})^{5/2}\,[A_2(B_0 + B_4) - B_2(A_0 + A)], \qquad (4')$$

where

$$\bar{\alpha} = \frac{c_A}{2}R, \quad \bar{\beta} = \frac{c_B}{2}R.$$

The definition of the partly tabulated auxiliary functions A_n and B_n is:

$$A_n = A_n\left(1; \frac{\bar{\alpha} + \bar{\beta}}{2}\right) = \int_1^{\infty} e^{-kx}x^n\,dx; \quad k = \frac{\bar{\alpha} + \bar{\beta}}{2}, \quad [15b]$$

$$B_n = B_n\left(\frac{\bar{\alpha} - \bar{\beta}}{2}\right) = A_n\left(-1; \frac{\bar{\alpha} - \bar{\beta}}{2}\right) - A_n\left(1; \frac{\bar{\alpha} - \bar{\beta}}{2}\right), \text{ where } \quad [15c] \quad (5')$$

$$A_n\left(-1; \frac{\bar{\alpha} - \bar{\beta}}{2}\right) = \int_{-1}^{1} e^{-k'x}x^n\,dx; \quad k' = \frac{\bar{\alpha} - \bar{\beta}}{2}. \qquad [15d]$$

The individual values of A_n may be obtained from the table by interpolation [15b]. The values of $A_n\left(1\,;\frac{\bar{\alpha}-\bar{\beta}}{2}\right)$ which are necessary for the calculation of the values of B_n, are available in the literature, but none of the values of $A_n\left(-1;\frac{\bar{\alpha}-\bar{\beta}}{2}\right)$ [16a], [16b]. Therefore the following indirect method had to be chosen. A_n may be expanded [15c] into the series

$$A_n(\sigma\,;k')=\frac{e^{-k'}}{k'}\sum_{r=0}^{n}\frac{n!}{(n-r)!}\,\frac{\sigma^{n-r}}{k'^{r}}\,. \tag{6'}$$

With a substitution of $n=0$ $\sigma=-1$ or $+1$ respectively, the values of $A_0\left(-1;\frac{\bar{\alpha}-\bar{\beta}}{2}\right)$ and $A_0\left(1\,;\frac{\bar{\alpha}-\bar{\beta}}{2}\right)$ can be obtained from this expression. By substituting these values into (5') the corresponding value of B_0 is formed. Knowing B_0 the values B_n belonging to larger n may be calculated with the aid of the recursive formula [15c]

$$B_n(k')=(-1)^n\frac{e^{k'}}{k'}-\frac{e^{-k'}}{k'}+\frac{n}{k'}B_{n-1}(k')\,. \tag{7'}$$

With a substitution of these values and the corresponding values of A_n into (4') the integral $S^{\sigma,\sigma}_{A,B}$ can be computed.

The calculation of the integrals (2) giving the π-electron overlap within one ring for the case of equal centres may be carried out on the basis of the relation

$$S^{\pi,\pi}_{A,A}=\left(1+x+\frac{2}{5}x^2+\frac{1}{15}x^3\right)e^{-x}\,;\quad x=R\frac{c}{2} \tag{8'}$$

given in the literature [14b].

In the case of different centres the integral may be given in the following form [15a]:

$$S^{\pi,\pi}_{A,B}=\frac{1}{32}(\bar{\alpha}\,\bar{\beta})^{5/2}\,[(A_4-A_2)\,(B_0-B_2)+(A_2+A_0)\,(B_4-B_2)]\,. \tag{9'}$$

After the substitution of the corresponding parameter values the quantities occurring in (9'), which have the same definitions as those in (4'), can be calculated as mentioned above. With the aid of these the value of the integral $S^{\pi,\pi}_{A,B}$ can be obtained on the basis of (9').

II

For the calculation of the overlap integrals (3a)—(3d) the lowest LCAO molecular orbital of the pyrimidine and purine ring, respectively, may be written in the following form:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{i=1}^{m} c_i \psi_i . \qquad (1'')$$

Here m is the number of centres, ψ_i is the SLATER's $2p_z$ atomic wave function of the i-th atom [see equation (1') in Appendix I] and the c_i are constants.

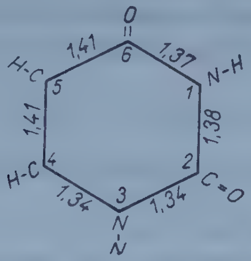


Fig. 4

The values of the constants c_i are not known, however, probable values may be obtained for them on the basis of chemical considerations and of the bond distances obtained by X-ray diffraction on uracil and adenine, respectively.

In the case of uracil the bond distances written beside the individual bonds in Fig. 4 were given by the X-ray analysis [8]. By making use of the approximation that the partial electron densities of the electrons in the lowest molecular orbital are equal at the C atoms 4,5 and 6, the equation

$$\sum_{i=1}^{6} c_i^2 = 6 \qquad (2'')$$

arising from the normalization of the MO may be simplified to the expression

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + 3c_4^2 = 6 . \qquad (3'')$$

Keeping in mind the difference in the electronegativities of the C and N atoms (C: 2,5 e. neg. u; 3,0 e. neg. u. [18]), and assuming the electron density to be smaller at the N atom 1, which is between the two C=O groups, than at the N atom 3, as has also been shown by the difference between the bond distance of $C_2—N_1$ and $C_2—N_3$, respectively, and considering the electron density probably to be the smallest on the C atom 2 (which is between the N atoms), the following inequality may be written:

$$c_3^2 > c_1^2 > c_4^2 > c_2^2 .$$

By taking up the probable values

$$c_1^2 = 1{,}20 \; ; \; c_2^2 = 0{,}65 \; ; \; c_4^2 = 0{,}93$$

$c_3^2 = 1{,}35$ is obtained from (3''). With these values and if all coefficients c_i of the lowest LCAO MO-s are assumed to be positive, for the lowest MO of a hypothetical pyrimidine ring, in which the relative electron density at the atoms building up the ring agrees with the values in uracil, may be written approximately

$$\psi_{P_1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[1.10\, \psi_{2p_z}^{N1} + 0{,}81\, \psi_{2p_z}^{C2_2} + 1{,}16\, \psi_{2p_z}^{N_3} + 0{,}97 \left\{ \psi_{2p_z}^{C_4} + \psi_{2p_z}^{C_5} + \psi_{2p_z}^{C_5} \right\} \right] , \qquad (4'')$$

where the individual functions ψ_{2p_z} are SLATER's approximate atomic $2p_z$ functions belonging to the corresponding atom as centre.

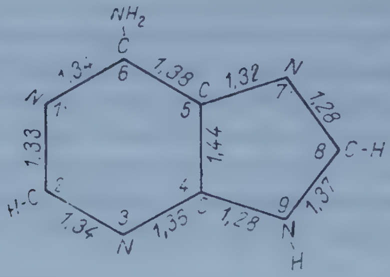


Fig. 5

By the investigations of adenine with X-rays the following bond distances were obtained [7]. The relationship

$$\sum_{i=1}^{9} c_i^2 = 9 \qquad (5'')$$

for the coefficients c_i by assuming as approximation the equality

$$c_4^2 : c_5^2 = c_6^2 : c_1^2 = c_3^2 : c_7^2 = c_9^2 : c_2^2 = c_8^2$$

is simplified to the equation

$$2c_1^2 + 2c_2^2 + 3c_4^2 + 2c_7^2 = 9$$

Taking into consideration the electronegativities and the bond distances the following inequality

$$c_2^2 < c_4^2 < c_1^2 < c_7^2$$

can be written for the remaining four coefficients. When the probable values

$$c_1^2 = 1{,}20\,;\ c_2^2 = 0{,}65\,;\ c_4^2 = 0{,}90$$

are taken up, from (5") $c_7^2 = 1{,}30$ is obtained. With these values (assuming also here all coefficients c_i of the lowest LCAO MO to be positive)

$$\psi_{Pu} = \frac{1}{\sqrt{9}} \left[1{,}10\, \psi_{2p_z}^{N_1} + 0{,}81\, \psi_{2p_z}^{C_2} + 1{,}10\, \psi_{2p_z}^{N_3} + 0{,}95\, \left\{\psi_{2p_z}^{C_4} + \psi_{2p_z}^{C_5} + \psi_{2p_z}^{C_6}\right\} + \right.$$
$$\left. + 1{,}14\, \psi_{2p_z}^{N_7} + 0{,}81\, \psi_{2p_z}^{C_8} + 1{,}14 \psi_{2p_z}^{N_9}\right] \qquad (6'')$$

may be written approximately for the wave function of the lowest MO in a hypothetic purine ring, where the electron distribution is equal to that in the adenine ring.

If (4″) and (6″) are substituted into the integrals (3a)—(3d), these will split into the sum of integrals which are the integrals of the products of atomic orbital functions. The distances taken in the plane perpendicular to the direction of the axis (values of ϱ) of the individual centres, which are at a distance of 3,36 Å from one another in the direction of the axis, are represented in Fig. 2a—2d. It must be mentioned that the real values of ϱ cannot be obtained in this way exactly, because the pyrimidine and purine rings, respectively, in Fig. 2a—2d were not constructed with the true bond distances, i. e. with hexagons and pentagons, respectively, with different lengths of side, but they were constructed as an approximation with hexagons and pentagons, respectively, of side length of 1,39 Å. This error seems, however, to be much more insignificant than the errors arising from the approximation of the lowest LCAO MO-s.

The evaluation of the overlap integrals between $2p_z$ atomic orbitals for $\varrho \neq 0$ (see Fig. 6a) can be carried out on the basis of the relation

$$(S_{A,B})_{\varrho \neq 0} = \cos^2 \vartheta\, S_{A,B}^{\sigma,\sigma} + \sin^2 \vartheta\, S_{A,B}^{\pi,\pi} \qquad (7'')$$

(see Fig. 6b), where $\operatorname{tg} \vartheta = \varrho/3{,}36$, and the overlap integrals $S_{A,B}^{\sigma,\sigma}$ and $S_{A,B}^{\pi,\pi}$, respectively, of the type σ and π, respectively, are to be calculated for the distance of centres $R = \sqrt{3{,}36^2 + \varrho^2}$.

As further approximation in the calculation of the integrals (3a)—(3d) only the terms not smaller than 0,0080 were considered. According to the calculations then the C—C overlap integrals, which have relatively high values, have to be taken into account up to the value of $\varrho = 2{,}00$ Å, and the smaller C—N overlap integrals up to $\varrho = 1{,}35$ Å; the N—N overlap integrals with essentially smaller values were taken into account only up to $\varrho = 0{,}10$ Å (see Table I).

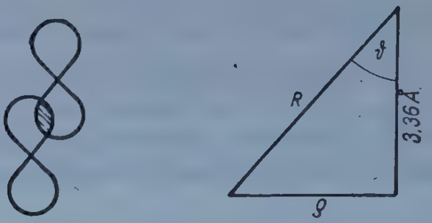


Fig. 6

In this way the one-electron overlap integrals between the individual bases are obtained finally in the following form:

$$S_{A\ \text{ring},\ B\ \text{ring}} = \frac{1}{\sqrt{mm}}\, \Sigma_{i,j}\, c_i c_j \left(\int \psi_i \psi_j\, d\tau\right)_{\varrho < \varrho\ \text{limit}}, \qquad (8'')$$

where $\varrho_{\text{limit}} = 2{,}00$ Å for the C—C, 1,35 Å for the C—N and 0,10 Å for the N—N overlap integrals, m and n, denote the number of the centres in ring A and B, respectively, ψ_i and c_i or ψ_j and c_j, are the SLATER's atomic $2p_z$ wave functions belonging to the i-th centre of ring A, or the j-th centre of ring B, respectively, and its coefficient in the molecular orbital. When the integrals (8'') were calculated on the basis of equation (7'') and the integrals $S^{\sigma,\sigma}$ and $S^{\pi,\pi}$ occurring in (7'') on the basis of equations (3') and (8'), respectively of Appendix I, the numerical values given in Table II were obtained.

LITERATURE

1a. J. D. WATSON, F. H. CRICK, Nature, **171**, 737, 1953.
1b. J. D. WATSON, F. H. CRICK, Nature, **171**, 964, 1953.
1c. J. D. WATSON, F. H. CRICK, Cold Spring Harbor Symp. on Quant. Biol. XVIII, 123, 1953.
1d. F. H. CRICK, J. D. WATSON, Proc. Roy. Soc., A **223**, 80, 1954.
2a. M. H. F. WILKINS, A. R. STOKES, H. R. WILSON, Nature, **171**, 737, 1953.
2b. R. E. FRANKLIN, R. C. GOSLING, Nature, **171**, 737, 1953.
2c. M. H. F. WILKINS, W. E. SEEDS, A. R. STOKES, H. R. WILSON, Nature, **172**, 759, 1953.
3a. M. FEUGHELMAN, R. LANGRIDGE, W. E. SEEDS, A. R. STOKES, H. R. WILSON, C. W. HOOPER, M. H. F. WILKINS, R. K. BARCLAY, L. D. HAMILTON, Nature, **175**, 834, 1955.
3b. J. C. KENDREW, M. F. PERUTZ, Ann. Rev. of Biochem, **26**, 327, 1957.

4a. A. G. Laland, W. A. Lee, W. G. Overend, A. R. Peacocke, Biochim. Biophys. Acta, **14**, 356, 1954.
4b. A. M. Michelson, Nature, **182**, 1502, 1958.
5. J. W. Mc Clure, Phys. Rev., **108**, 612, 1957.
P. R. Wallace, Phys. Rev., **71**, 622, 1947.
D. F. Johnston, Proc. Roy. Soc (London), A, **227**, 349, 1955 ibid, A, **237**, 48, 1956.
6. D. Shugar, private communication.
7. J. M. Bromhead, Acta Cryst., **1**, 324 1948, ibid, **4**, 92, 1951.
W. Cochran, Acta Cryst., **4**, 81, 1931.
8. C. S. Parry, Acta Cryst., **7**, 313, 1954.
9. S. Furberg, Nature, **164**, 22, 1949; Acta Cryst. **3**, 325, 1950.
10. A. Rich, Nature, **181**, 521, 1958.
E. Chargaff, J. N. Davidson, The Nucleic Acids I, Ac. Press. Inc. Publ. New York, N. Y. 1955, 467.
11. E. Chargaff, J. N. Davidson, loc. cit., 447.
12*a*. E. Chargaff, J. N. Davidson, loc. cit., 547.
12*b*. E. Chargaff, J. N. Davidson, loc. cit., 514—522.
13. J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57, 1930.
14*a*. H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Franz Deuticke Verlag, Leipzig—Wien, 1937, 338.
14*b*. H. Hellmann, loc. cit. 339.
15*a*. H. Preuss, Integraltafeln zur Quantenchemie, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, I. 1953, 43.
15.*b* H. Preuss, loc. cit. 78.
15*c*. H. Preuss, loc. cit. 8.
15*d*. H. Preuss, loc. cit, 82.
16*a*. N. Rosen, Phys. Rev. **38**, 255, 1931; ibid, 2099.
16*b*. M. Kotani, A. Amemya, T. Simose , Proc. physico-math. Soc. Japan, **22**, Extra No. 1.
17. A. Pullmann, Les Théories Électroniques de la Chimie Organique, Masson et Cie Paris, 1952. Chap. IV. 117.
18. C. A. Coulson, Valence, At the Clarendon Press, Oxford, 1953, 134.
19. D. Shugar, J. J. Fox. Biochim. et Biophys. Acta, **9**, 199, 1952.
20. S. E. Luria, General Virology, John Wiley and Sons. Inc. New York, Chapman L. Hall, London, 1953, 292.
20*b*. S. Benzer, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., **41**, 344, 1955;
S. Benzer, in the Chemical Basis of Heredity, Baltimore, John Hopkins Press, 1957. 70.
20*c*. S. E. Luria, loc. cit., 153.
21*a*. D. E. Lea, Actions of Radiations in Living Cells, At the University Press, Cambridge, 1952, 112.
21*b*. D. E. Lea, loc. cit., 124.
22*a*. E. C. Pollard, The Physics of Viruses, Ac. Press Inc. Publ., New York, N. Y. 1953, 69.
22*b*. E. C. Pollard, loc cit., 75.
22*c*. E. C. Pollard, loc. cit., 156.
23. J. A. V. Butler, Radiation Research, **4**, 20, 1956.
24. J. A. V. Butler, Experientia, XI., 289, 1955.
25. Private communication of F. B. Straub and his coworkers.
26. J. Ladik, I. Székács, to be published.
27. L. F. Cavalieri, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1244, 1952.
28. J. Shock, R. J. Jenkins, J. M. Tompsett, J. Biol. Chem., **198**, 85, 1952; ibid, **203**, 373, 1953.
29. R. Thomas, Bull. soc. chim. biol., **35**, 609, 1953.
30. P. D. Lawley, Ph. D. Thesis, Nottingham University, 1953.
31. D. Shugar, private communication.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДЕЗОКСИРИБОЗНО-НУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Й. ЛАДИК

Резюме

Результаты, полученные для приближенных квантовомеханических интегралов перекрытия π - электронов между параллельными и находящимися друг от друга на расстоянии 3,36 Å нуклеотидными основаниями дезоксирибозно-нуклеиновой кислоты (ДНК), указывают на существование между смежными основаниями ДНК π-электронного взаимодействия, которым пренебрегать нельзя. Для проведения расчетов, подробности которых содержатся в приложении, необходимо было приближенно сконструировать самую низкую молекулярную орбиту по LCAO пиримидинового и пуринового колец, кроме того нужно было принять во внимание и относительный поворот смежных оснований около оси на 36 градусов.

Большое биологическое влияние изменения физического или химического характера, локализированного в небольшой части ДНК (воздействие рентгеновского, ультрафиолетового облучений, облучение потоком частиц; самопроизвольная мутация вследствие появляющегося изменения секвенции на одном месте) автор пытается объяснить тем, что принимает во внимание подвижность электронов в макромолекуле ДНК по ее продольной оси. В работе указывается далее на возможное генетическое значение того, что на основании значений интегралов перекрытия между отличающимися кольцами можно ожидать, что к различной секвенции оснований ДНК принадлежит различное распределение π-электронов.

На основе проведенных расчетов оказалось возможным обяснить тот факт„ почему в пиримидиновых кольцах с биологической точки зрения играет отличительную роль замещение у 5-го атома С. Наконец, показывается возможность интерпретации так называемой аномальной абсорпции ультрафиолетового спектра ДНК путем взаимодействия π-электронов между основаниями.

ELASTIC SCATTERING OF ELECTRONS BY AN APPROXIMATE POTENTIAL OF THE SELF-CONSISTENT FIELD FOR IONS IN THE FIRST AND SECOND BORN APPROXIMATION

By

T. TIETZ

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, UNIVERSITY ŁÓDŽ, ŁÓDŽ, POLAND

(Presented by A. Kónya. — Received 6. XI. 1959)

In this paper using an analytical expression for the atomic field proposed by FOGEL we calculate the differential scattering cross section for elastic scattering of electrons in the first and second BORN approximation. The integrals appearing in this paper have been calculated by the technique given by DALITZ and VACHASPATI.

Introduction

The only way, so far known, to formulate a wave-mechanically acceptable descriptien of the atomic field is the self-consistent field method. As known the self-consistent field method is very laborious and requires enormous numerical computation. Because of these difficulties in many cases in order to obtain analytical expressions one must choose a simplified potential model. The potential function considered here is given by

$$V = -\frac{e^2}{r} - e^2 (Z-1) \frac{e^{-\varkappa r}}{r} . \tag{1}$$

In this formula e is the electronic charge and Z is the atomic number. For the immediate neighbourhood of the nucleus the potential given by eq. (1) corresponds to a pure Coulomb potential, and at large distances of r it passes into a potential for a single positively charged ion. For the intermediate region the potential expressed by eq. (1) gives the screening effect. The potential discussed above was used by FOGEL [1], who explained a number of properties of the atom, using V given by eq. (1). FOGEL using DIRAC's equation for the potential (1) calculated numerically the values for $\varkappa$ for several atomic numbers Z. His numerical values for $\varkappa$ are listed in Table I. There $\varkappa$ is given in the unit of the rest energy of the electron.

Table I

Z	20	30	37	40	50	60	70	80	90
$\varkappa\, 10^2$	2.2584	2.7656	3.0452	3.1537	3.5314	3.9140	4.2362	4.6546	5.0077

The charge density ϱ can be readily found by using **Poisson**'s equation.

$$\Delta V = -4\pi\varrho . \tag{2}$$

Substituting V given by eq. (1) in to eq. (2) we obtain for the charge distribution the following formula

$$\varrho = \frac{e(Z-1)\varkappa^2}{4\pi r} e^{-\varkappa r}$$

In Fig. 1 we have a graph for $U(r) = 4\pi r^2 \varrho$ for $Z = 37$ in comparison with the corresponding charge distribution of Rb^+ calculated by **Hartree** [2], there atomic units are used. Fig. 1 shows that the simplified potential model given by eq. (1) approximates roughly the exact potential. In this paper we calculate in the first and second **Born** approximation the cross-section for the elastic scattering of electrons by the atomic potential given by eq. (1) using the **Dirac** equation.

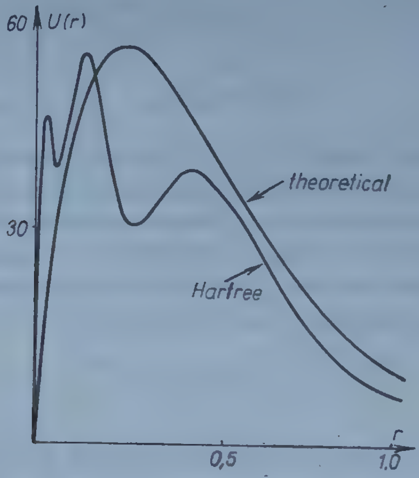


Fig. 1

Theory of Born approximation

The **Dirac** equation for an electron moving in the potential ZeV_1 of a fixed centre of force is

$$[E - i(\vec{\alpha}\,\mathrm{grad}) + m\beta]\psi = -e^2 Z V_1 \psi . \tag{4}$$

We shall from now on refer to V_1 as the potential. In this paper we put $h = c = 1$. In eq. (4) E is the energy of the electron, m its rest mass, Ze the charge of the nucleus and $\vec{\alpha}$, β are the well-known DIRAC matrices. Applying on both sides of eq. (4) the operator $D = E + i(\vec{\alpha}\text{ grad}) - m\beta$ we obtain instead of eq. (4) the eq. written below for ψ:

$$(\Delta + k_0^2)\,\psi = -\,Z e^2 D V_1 \psi\,, \tag{5}$$

where

$$k_0^2 = E^2 - m^2\,. \tag{6}$$

Eq. (5) as known [3] can be solved by a power series in Ze^2. Using for the first approximation of ψ the plane wave solution we obtain, after a long but simple calculation, the following formula for the differential scattering cross section

$$d\Phi/d\,\Omega = d\,\Phi_1/d\,\Omega + d\,\Phi_2/d\,\Omega\,. \tag{7}$$

The first term, $d\Phi_1/d\,\Omega$, appearing in formula (7) denotes the differential cross section corresponding to the first BORN approximation, and the second one $d\Phi_2/d\Omega$ is the second BORN approximation for the differential cross section. The differential cross section $d\Phi_1/d\Omega$ for the first BORN approximation is given by

$$d\,\Phi_1/d\,\Omega = 4\,Z^2 e^4\,|\,a_1\,|^2\,k_0^2 \cos^2(\Theta/2)\bigl(1 + (m^2/k_0^2)\sec^2(\Theta/2)\bigr)\,, \tag{8}$$

where Θ is the scattering angle and k_0 is related to the momentum of the scattered electron $\vec{k}_s$ as follows $|\vec{k}_s| = k_0$. The symbol a_1 appearing in eq. (8) is given by

$$a_1 = (1/4\,\pi)\,(k_i\,|\,V_1\,|\,\vec{k}_s) = (1/p)\int_0^\infty r\,V_1 \sin(pr)\,dr\,, \tag{9}$$

where the vector $\vec{k}_i$ denotes the momentum of the incident electron for the elastic scattering. In this case we have $|\vec{k}_s| = |\vec{k}_i|$. The symbol p is connected with the momentum transfer $\vec{p}$ as follows $\vec{p} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ and $p = |\vec{p}\,|$. For the second BORN approximation of the differential cross section $d\,\Phi_2/d\,\Omega$ appearing in eq. (7) we have:

$$d\,\Phi_2\,/d\,\Omega = 16\,Z^3 e^6\,a_1\,E\,k_0^2 \cos^2(\Theta/2)\left[\left(a_{3r} + \frac{1}{2}\,a_{2r}\right) + (m/k_0^2)\,a_{2r}\sec^2(\Theta/2)\right|. \tag{10}$$

The symbols a_{2r} and a_{3r} are the real parts of a_2 and a_3 and are given by the following integrals:

$$a_{2r} = -\frac{1}{4\pi(2\pi)^3} P \int \frac{(\vec{k}_s|V_1|\vec{k})(\vec{k}|V_1|\vec{k}_i)}{k_0^2 - k^2} d^3k \tag{11}$$

and

$$a_{3r} = -\frac{1}{4\pi(2\pi)^3} \left[P \int \frac{(k_s|V_1|\vec{k})(\vec{n}\vec{k})(\vec{k}|V_1|\vec{k}_i)}{k_0^2 - k^2} d^3k \right] \frac{1}{(\vec{n}, \vec{k}_s + \vec{k}_i)} . \tag{12}$$

In formulas (11) and (12) for a_{3r} and a_{2r} the symbol P stands for the principal value. In formula (12) for a_{3r} n denotes the arbitrary vector and from eq. (1) we see that a_{3r} is independent of the arbitrary vector $\vec{n}$. Using the technique of DALITZ [4] as also of VACHASPATI [5] we can evaluate the integral appearing in eq. (11) and (12).

Procedure and results

From eq. (1) and eq. (4) we see that V_1 is given by

$$V_1 = \frac{1}{Zr} + \frac{(Z-1)}{Z} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} . \tag{13}$$

Substituting V_1 given by the last eq. into the formula for a_1, eq. (9), we obtain in our case for a_1 the following expression:

$$a_1 = \frac{1}{Z} \left[\frac{1}{p^2} + \frac{(Z-1)}{(\varkappa^2 + p^2)} \right] . \tag{14}$$

In order to calculate a_{2r} and a_{3r} defined by eq. (11) and (12) we introduce following DALITZ the following expression:

$$I_1(\lambda, \mu) = -P \int \frac{d^3k}{[(\vec{k}_i - \vec{k})^2 + \lambda^2](k_0^2 - k^2)[(\vec{k}_s - \vec{k})^2 + \mu^2]} \tag{15}$$

and

$$I_2(\lambda, \mu) = -\frac{1}{\vec{n}(\vec{k}_i + \vec{k}_s)} P \int \frac{(\vec{n}\vec{k}) d^3k}{[(\vec{k}_i - \vec{k})^2 + \lambda^2](k_0^2 - k^2)[(\vec{k}_s - \vec{k})^2 + \mu^2]} \tag{16}$$

The symbols I_1 and I_2 given by eq. (15) and (16) were introduced for the first time by DALITZ and are called the DALITZ integrals. Using I_1 and

I_2 defined by eq. (15) and (16) we can write our formulas for a_{2r} and a_{3r} given by eq. (11) and (12) as follows:

$$a_{2r} = [4\pi/(2\pi)^3 Z]\{I_1(0,0) + (Z-1)[I_1(0,\varkappa) + I_1(\varkappa,0)] + (1-Z)^2 I_1(\varkappa,\varkappa)\} \tag{17}$$

and

$$a_{3r} = [4\pi/(2\pi)^3 Z]\{I_2(0,0) + (Z-1)[I_2(0,\varkappa) + I_2(\varkappa,0)] + (1-Z)^2 I_2(\varkappa,\varkappa)\}. \tag{18}$$

Dalitz has given $I_{1,2}(0,0)$ and $I_{1,2}(\varkappa,\varkappa)$ in his paper. The calculation of $I_{1,2}(0,\varkappa) + I_{1,2}(\varkappa,0)$ is straightforward. The results in our case are:

$$\begin{gathered} I_1(0,0) = 0,\ I_1(0,\varkappa) = I_1(\varkappa,0) = \pi^2 X_1/[4k_0^3(1-s^2)] \\ I_1(\varkappa,\varkappa) = \pi^2 X_2/[2k_0^3(1-s^2)] \end{gathered} \tag{19}$$

and

$$\begin{gathered} I_2(0,0) = \pi^2 Y_0/[4k_0^3(1-s^2)],\ \frac{1}{2}(I_2(0,\varkappa) + I_2(\varkappa,0)) = \pi^2 Y_1/[8k_0^3(1-s)^2] \\ I_2(\varkappa,\varkappa) = \pi^2 Y_2/[4k_0^3(1-s^2)], \end{gathered} \tag{20}$$

where the symbol s is $s = \sin(\Theta/2)$ and the symbols X_1, X_2, Y_1, Y_2 are defined as follows:

$$\begin{gathered} \frac{1}{2}a_{2r} = (1/wZ)[-(1-Z)X_1 + (1-Z)^2 X_2], \\ a_{3r} = (1/wZ)[Y_0 - (1-Z)Y_1 + (1-Z)^2 Y_2], \end{gathered} \tag{21}$$

where

$$\begin{gathered} w = 8k_0^3(1-s^2),\quad X_1 = [(1-s^2)\xi^2/(1+s^2\xi^2)]\tan^{-1}(1/\xi), \\ X_2 = [(1-s^2)\xi^2/(2s\eta)]\tan^{-1}(s\xi/(2\eta)) \end{gathered} \tag{22}$$

and

$$\begin{gathered} Y_0 = \pi(1-s)/(2s),\ Y_1 = \pi(1-s)/s - (2/s)\cdot\cot^{-1}(s\xi) + \frac{2+(1+s^2)\xi^2}{1+s^2\xi} \\ \cdot\cot^{-1}\xi,\ Y_2 = \pi(1-s)/(2s) + [(2+\xi^2)/(2s\eta)]\tan^{-1}(s\xi/2\eta) + \cot^{-1}\xi - \\ -(1/s)\cot^{-1}(s\xi/2). \end{gathered} \tag{23}$$

The symbols ξ and η appearing in eqs. (22) and (23) are given by

$$\xi = 2k_0/\varkappa \qquad \text{and} \qquad \eta = (1+\xi^2+s^2\xi^4/4)^{1/2}. \tag{24}$$

Formulas for a_{2r} and a_{3r} given by equations (21), (22), (23) and (24) allow us to calculate the differential scattering cross section $d\,\Phi/d\,\Omega$ in the second **Born** approximation as given by eq. (7).

REFERENCES

1. K. G. Fogel, Acta Academia Aboensis, **19**, 1, 1954.
2. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London A, **151**, 96, 1935.
3. R. H. Dalitz, Proc. Roy. Soc. London A, **206**, 509, 1951, as also particularly Vachaspati, Phys. Rev., **93**, 502, 1954.
4. See ref. 3.
5. See also ref. 3.

УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИБЛИЖЕННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ИОНОВ В ПЕРВОМ И ВТОРОМ БОРНОВСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Т. ТИТЦ

Резюме

В данной работе при вычислениях в атомном поле используется аналитическое выражение, предложенное Фогелем. Вычисляется дифференциальное эффективное сечение рассеяния для электронов, рассеянных упруго, в первом и втором Борновском приближении. Встречающиеся в работе интегралы вычислялись методом Далица и Вахаспати.

A NEW POTENTIAL FUNCTION FOR DIATOMIC MOLECULES

By

B. Fogarassy and G. Németh

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, LABORATORY OF SOLID STATE PHYSICS, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 20. XI. 1959)

An empirical potential function for diatomic molecules is given. The conditions to be satisfied by such an empirical potential function, as derived from physical considerations, are determined and some of the potential functions used previously are briefly discussed from this point of view. It is shown that the solution of the Schrödinger equation for the Morse potential, as used extensively, is not exact. The new potential function suggested by the authors, satisfies the required conditions and leads to an exact solution of the Schrödinger equation. The considerations are restricted to the vibration spectrum.

Introduction

The exact determination of the potential function for diatomic molecules involves rather serious mathematical difficulties. Therefore, it is convenient to lay down some conditions based on physical considerations and to attempt to find empirically the potential function satisfying these conditions.

These conditions are stated briefly as follows:

1. $V(r) \rightarrow 0$, if $r + \rightarrow \infty$;
2. $V(r) \rightarrow + \infty$, if $r \rightarrow 0$;
3. $V'(r_M) = 0$ and $V''(r_M) > 0$; r_M is the interatomic distance at equilibrium;
4. $V(r_M) = - D$, D is the dissociation energy;
5. $V(r)$, if substituted into the Schrödinger equation, has to yield an energy eigenvalue consistent with the experience, that is of the form:

$$W_n = - D + \hbar \omega_0 \left[(n + 1/2) - x (n + 1/2)^2 + K_3 (n + 1/2)^3 + \dots \right]. \qquad (1)$$

In the above $V(r)$ is the potential function (Fig. 1) and r the interatomic distance. In the following some potential functions applied up to now will be shortly discussed on the basis of the above conditions.

The potential functions

$$V(r) = - D + a (r - r_M)^2 - \beta (r - r_M)^3 \pm \dots \qquad (2)$$

obviously do not satisfy conditions 1 and 2, so that they may be applied only in a narrow range around r_M.

Kratzer proposed the following function [1]:

$$V(r) = -D + (2\pi\omega_0)^2 \mu r_M^2 \left[\frac{(r-r_M)^2}{2r^2} + \frac{c_3 (r-r_M)^3}{r_M^3} + \frac{c_4 (r-r_M)^4}{r_M^4} + \dots \right], \tag{3}$$

which does not satisfy condition 1.

Rydberg's function [2]:

$$V(r) = -D\,[1 + b(r - r_M)]\, e^{-b(r-r_M)} \tag{4}$$

on the other hand does not satisfy condition 2.

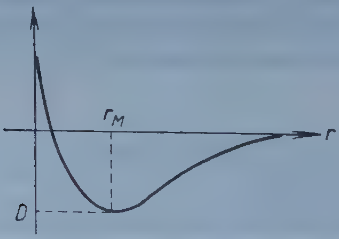


Fig. 1

We do not attempt to analyse all the potential functions ever suggested for diatomic molecules and our considerations are restricted to those used more extensively. (Specification and analysis of such potential functions is given by V. P. **Varshni** [3].) Finally, we discuss more fully the **Morse** potential of the form [4]:

$$V(r) = D\left[e^{-2a(r-r_M)} - 2\,e^{-a(\ -r_M)}\right]. \tag{5}$$

This function does not satisfy condition 2, nevertheless it is quite frequently used in spectroscopy because of its convenient form and of the good agreement with the experimental values obtained with it. Thus, for instance, the eigenvalues given by the solution of the **Schrödinger** equation yield the first three terms of expression (1). However, it will be shown that the solution of the **Schrödinger** equation containing the **Morse** potential cannot be considered exact, either in the original paper [4] or elsewhere in the literature. We refer to equation (10) in [4]:

$$z\frac{d^2F(z)}{dz^2} + (\alpha - z)\frac{dF(z)}{dz} + \beta F(z) = 0, \tag{6}$$

where α and β are constants, $F(z)$ differs from the radial component of the wave function by a multiplication factor, the exact form of which is irrelevant to the following reasoning, and the variable z depends on the interatomic distance r as follows

$$z = 2\,d\,e^{-\alpha(r - r_M)}\,, \tag{7}$$

where d is again a constant. We want to find a solution for $F(z)$ which is limited within the interval specified for z. The usual procedure with the MORSE potential can be regarded only as an approximation since MORSE considered, in fact, the interval $0 \leq z \leq +\infty$, whereas from (7) it is obvious that because $0 \leq r \leq +\infty$, only

$$0 \leq z \leq 2\,d\,e^{\alpha r_M} \tag{8}$$

is possible. In this case, however, the application of the SOMMERFELD polynomial method is not justified as the breaking off of the infinite series is not required at all. In fact, a solution for (6) which is limited may be given directly [5] as

$$F(z) = C\,{}_1F_1(\alpha, \beta, z)\,, \tag{9}$$

where ${}_1F_1(\alpha, \beta, z)$ is the confluent hypergeometric function limited for every finite z so that it is needless to equate the first parameter with a negative integer ($\alpha = -n$) leading to the breaking off of the infinite series. MORSE solves the SCHRÖDINGER equation for the interval $0 \leq z \leq \infty$ and gives the eigenfunctions representing an orthonormalized system in the same interval. Even if we accept that these pseudo-eigenfunctions and their eigenvalues give a good approximation for an actually very narrow interval — it is proved by experience and was shown also mathematically by D. TER HAAR [6] that the orthogonality of the set of functions is ensured only in an extended interval.

In order to avoid the above problems, we propose the following potential function:

$$V(r) = D\left\{\left[1 - \frac{e^{-\beta(\varrho - 1)}}{1 - e^{-\beta\varrho}}\right]^2 - 1\right\}, \tag{10}$$

where

$$\varrho = \frac{r}{r_0} \tag{11}$$

and D is the dissociation energy, β a constant and r_0 can be expressed by means of β and the interatomic distance at equlibrium, provided $V'(r_M) = 0$, as

$$r_0 = \frac{\beta\, r_M}{\ln(1 + e^{\beta})}\,. \tag{12}$$

It is seen that as (10) satisfies the first four conditions and — as it will be shown later — the exact eigenvalues are in agreement with the experience, our potential function meets all requirements.

Solution of the Schrödinger equation

The SCHRÖDINGER equation for atomic nuclei is written in the case of diatomic systems as follows

$$\left\{ \triangle - \frac{2\mu}{\hbar^2} [W - V(r)] \right\} \psi(r, \vartheta, \varphi) = 0, \tag{13}$$

where Δ is the Laplacian operator, μ the reduced mass $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$, where h is the Planck constant, W the energy eigenvalue, $V(r)$ the potential function defined in (10), ψ the wave function, r, ϑ and φ spherical coordinates. Separating now the wave function in the form

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{R(r)}{r} \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi) \tag{14}$$

and neglecting the angular dependence, that is restricting our treatment to the vibration spectrum, we obtain for the eigenfunctions the following differential equation

$$\frac{d^2 R(\varrho)}{d\varrho^2} + a^2 \left\{ W + D - D \left[1 - \frac{e^{-\beta(\varrho-1)}}{1 - e^{-\beta\varrho}} \right]^2 \right\} R(\varrho) = 0, \tag{15}$$

where

$$a^2 = \frac{2\mu r_0^2}{\hbar^2}. \tag{16}$$

Now we have to find the solution for equation (15) in the interval $0 \leq \varrho \leq \infty$ in such a way that $R(\varrho)$ is limited and quadratically integrable. For this purpose let us transform (15) by making use of the new variable

$$y = e^{-\beta\varrho} \tag{17}$$

and we have

$$y^2 (1 - y)^2 \frac{d^2 R(y)}{dy^2} + y(1 - y)^2 \frac{dR(y)}{dy} + [a_1 + a_2 y + a_3 y^2] R(y) = 0, \tag{18}$$

where

$$a_1 = \frac{\alpha^2}{\beta^2} W, \tag{13}$$

$$a_2 = -2 \frac{\alpha^2}{\beta^2} (W - D e^{\beta}), \tag{20}$$

$$a_3 = \frac{\alpha^2}{\beta^2} [W - D e^{\beta} (2 + e^{\beta})]. \tag{21}$$

Our transformed variable y is defined within the interval $0 \leq y \leq 1$. Furthermore, we shall write now instead of $R(y)$

$$R(y) = (1 - y)^s u(y). \tag{22}$$

If the exponent s is conveniently chosen as

$$s(s - 1) + a_1 + a_2 + a_3 = 0,$$

that is

$$s = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - (a_1 + a_2 + a_3)} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + D \frac{\alpha^2}{\beta^2} e^{2\beta}} \tag{23}$$

as a result of this transformation, equation (18) can be divided by $1 - y$ to give

$$y^2 (1 - y) \frac{d^2 u}{d y^2} + y [1 - (1 + 2 s) y] \frac{d u}{d y} + [a_1 - (a_3 + s^2) y] u = 0. \tag{24}$$

It is to be noted that s is independent of the eigenvalue W we want to determine. For further simplification the following transformation is performed:

$$u(y) = y^{\lambda} v(y), \tag{25}$$

where λ is so chosen that

$$\lambda^2 + a_1 = 0, \qquad \text{that is} \quad \lambda = + \sqrt{- a_1}. \tag{26}$$

Upon this transformation equ. (24) can be divided by I and becomes of the form

$$y (y - 1) \frac{d^2 v}{d y^2} + [(\xi + \eta + 1) y - \zeta] \frac{d v}{d y} + \xi \eta v = 0, \tag{27}$$

where

$$\xi = s + \sqrt{-a_1} + \sqrt{-a_3}\,, \tag{28}$$

$$\eta = s + \sqrt{-a_1} - \sqrt{-a_3}\,, \tag{29}$$

$$\zeta = 1 + 2\sqrt{-a_1}\,. \tag{30}$$

The general the solution of differential equation (27) is known [7] to be

$$v(y) = C_1\,{}_2F_1(\xi, \eta, \zeta; y) + C_2 y^{1-\zeta}\,{}_2F_1(\xi - \zeta + 1, \eta - \zeta + 1, 2 - \zeta; y)\,, \tag{31}$$

where C_1, C_2 are arbitrary constants and ${}_2F_1(\ldots)$ is the Gaussian hypergeometric function. $R(y)$ will be limited at the point $y = 0$ for $C_2 \equiv 0$ only. The point $y = 1$ requires more careful consideration since on the basis of [8]

$${}_2F_1(\xi, \eta, \zeta; 1) = \begin{cases} \text{divergent}, & \text{if } \xi + \eta - \zeta \geqslant 1; \\ \dfrac{\Gamma(\zeta)\,\Gamma(\zeta - \xi - \eta)}{\Gamma(\zeta - \xi)\,\Gamma(\zeta - \eta)}, & \text{if } \xi + \eta - \zeta < 0\,. \end{cases} \tag{32}$$

In our case $\xi + \eta - \zeta = 2s - 1 \geqslant 1$ since $s \geqslant 1$. Also the extent of divergence can be determined by making use of the relation in [9]:

$${}_2F_1(\xi, \eta, \zeta; y) = (1 - y)^{\zeta - \xi - \eta}\,{}_2F_1(\zeta - \xi, \zeta - \eta, \zeta; y)\,, \tag{33}$$

where the hypergeometric function on the right is already convergent at the point $y = 1$, as according to (32)

$$(\zeta - \xi) + (\zeta - \eta) - \zeta = \zeta - \xi - \eta = 1 - 2s \leqslant 0\,. \tag{34}$$

It is seen that $R(y)$ tends to infinity for $y \to 1$ as $(1 - y)^{1-s}$. This can be prevented by transforming the infinite series into a finite polynomial so that the first or second parameter of the hypergeometric function is put equal to a negative integer. This is possible, since parameter W is still undetermined, thus our treatment yields precisely the eigenvalues. In both cases we have the same result. Let us consider the first possibility

$$\xi = s + \sqrt{-a_1} + \sqrt{-a_3} = -n\,. \tag{35}$$

Upon rearrangement and squaring we introduce the following abbreviation with respect to (19) and (21)

$$l = a_1 - a_3 = \frac{a^2}{\beta^2} D\, e^{\beta} (2 + e^{\beta})\,. \tag{36}$$

$\sqrt{-a_1}$ can be written as

$$l_n + \sqrt{-a_1} = \frac{l - (n+s)^2}{2\,(n+s)} \,. \tag{37}$$

Hence, considering eq. (19) the eigenvalues are given by

$$W_n = -\frac{\beta^2}{4\,a^2}\left(n + s - \frac{l}{n+s}\right)^2 . \tag{38}$$

It will be shown later that (38) yields the empirical energy eigenvalues as required by (1). It is to be noted that n cannot assume arbitrarily high values, since in (26) $\sqrt{-a_1}$ has to be positive and it follows from $l_n \geq 0$ that the maximum value of n is

$$N = [\sqrt{l} - s] , \tag{39}$$

where $[A]$ means now the integer part of A. Let us note finally that by using the previously introduced symbols and substituting $\sqrt{N_n}$ for C_1, the eigenfunctions will be of the form

$$R_n(\varrho) = \frac{1}{\sqrt{N_n}}\,(1 - e^{-\beta\varrho})\, e^{s - l_n \beta\varrho}\, {}_2F_1(-n, 2\,l_n + 2\,s + n, 2\,l_n + 1\,; e^{-\beta\varrho}) . \tag{40}$$

It is readily seen that (40) satisfies the orthonormality requirement of a correct wave function

$$\int_0^\infty R_n(r)\,R_{n'}(r)\,dr = r_0 \int_0^\infty R_n(\varrho)\,R_{n'}(\varrho)\,d\varrho = \delta_{n\,n'} , \tag{41}$$

and for $n = n'$ the normalizing factor N_n can be determined from (41). The detailed calculations are given in the Appendix, here we refer only to the result which reads

$$N_n = \frac{r_0}{\beta}\,\frac{n+s}{l_n + n + s}\,\frac{n\,!\,\Gamma(2\,l_n)\,\Gamma(2\,l_n + 1)\,\Gamma(2\,s + n)}{\Gamma(2\,l_n + 2\,s + n)\,\Gamma(2\,l_n + n + 1)} \,. \tag{42}$$

It has still to be shown that the eigenvalues can be expressed in the form (1). For this purpose, let us transform (30) as follows

$$s = \frac{1}{2} + s' , \qquad s' = \sqrt{\frac{1}{4} + D\,\frac{a^2}{\beta^2}\,e^{2\beta}} \sim \sqrt{D}\,\frac{a}{\beta}\,e^{\beta} , \tag{43}$$

where

$$W_n = -\frac{\beta^2}{4a^2}\left\{[n + {}^1\!/_2 + s']^2 - 2l + \frac{l^2}{\left[n + \frac{1}{2} + s'\right]^2}\right\}. \tag{44}$$

Here we made use of (23) and of the fact that in actual cases $s \sim s' \gg 100$. Further, from (39) and (36) we find

$$\frac{n + \frac{1}{2}}{s'} \leq \frac{N + {}^1\!/_2}{s'} \leq \frac{\sqrt{l} - s'}{s'} = \sqrt{1 + 2e^{-\beta}} - 1 < 1. \tag{45}$$

Expanding now the third term of (44) in powers of the above ratio, upon rearragement we have

$$W_n = -\frac{\beta^2}{4\alpha^2}\left\{\left(s' - \frac{l}{s'}\right)^2 + 2\frac{s'^4 - l^2}{s'\,3}\left[\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\frac{3l^2 + s'^4}{s'(l^2 - s'^4)}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{2l^2}{s'^2(l^2 - s'^4)}\left(n + \frac{1}{2}\right)^3 + \ldots\right]\right\}. \tag{46}$$

Finally, considering that from (36) and (43)

$$\frac{l^2}{s'^2} \doteq 1 + 2e^{-\beta} \tag{47}$$

and introducing the following denotations

$$\hbar\omega_0 = \frac{2\beta}{a}\sqrt{D}\,\frac{e^\beta + 1}{e^\beta}, \tag{48}$$

$$x = \hbar\omega_0 \frac{1}{4D}\,\frac{e^{2\beta} + 3e^\beta + 3}{(e^\beta + 1)^2}, \tag{49}$$

$$K_3 = \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2D}\right)^2 \frac{(e^\beta + 2)^2}{(e^\beta + 1)^3}, \tag{50}$$

the energy eigenvalues can be written in the form

$$W_n = -D + \hbar\omega_0\left[(n + {}^1\!/_2) - x(n + {}^1\!/_2)^2 + K_3\left(n + \frac{1}{2}\right)^3 \mp \ldots\right] \tag{51}$$

which completely agrees with the empirical formula.

Conclusions

The eigenfunctions of eq. (40) and the eigenvalues of eq. (51) offer the solution of the problem. Although the potential function suggested here satisfies all physical requirements, only the comparison with the experimental data can prove whether it gives a true description of the potential of diatomic molecules. We do not attempt here to perform the lengthy numerical computations in order to assess the worth of our new potential. For the present we suggest merely two ways for carrying out such a comparison:

1. The values obtained by spectroscopic measurements are substituted for D and ω_0, while e^β is determined from (48). Considering equations (16) and (12), we find

$$f(e^\beta) = \frac{(e^\beta + 1)\, l_n\, (e^\beta + 1)}{e^\beta} = \sqrt{\frac{E\, \omega_0^2}{2\, D}}, \tag{52}$$

where $J = \mu r_M^2$ is the moment of inertia of the diatomic molecule with respect to an axis perpendicular to the molecular axis and passing through the center of mass. The value of J can be determined also by measurement which makes the right-hand side of eq. (52) known. Thus e^β can be determined either from tables or by plotting $f(z)$. Using now the value of e^β thus determined as well as those measured for D and ω_0, from (49) and (50) x and K_3 can be evaluated and compared to the experimental values. It can be said in advance that there will be some discrepancy between computed and experimental values, since, for instance, experiments yield for K_3 positive as well as negative values, though in our case it is definitely positive. Perhaps taking into consideration some suitable perturbation term would make this discrepancy disappear.

2. An alternative possibility of checking the theory is to plot the potential function (10) by using the experimental points obtained for β and r_M and to compare the curve thus obtained with that plotted with the KLEIN—RYDBERG method. By this method, suggested by KLEIN [10] and RYDBERG [11] the "true" potential function can be plotted point by point, by using merely data of spectroscopic analysis.

Finally it is to be noted that for sufficiently large β the parameters involved in the eigenvalue formula go over into the parameters given by MORSE [4], as can be seen from relations (48), (49) and (50), where

$$\hbar\, \omega_0 \to \frac{2\, \beta \sqrt{D}}{a}; \quad x \to \frac{\hbar\, \omega_0}{4\, D} \qquad K_3 \to 0\,,$$

if $\beta \to +\infty$.

We are indebted to Dr. T. HOFFMANN and Dr. E. NAGY for drawing our attention to this problem and for valuable discussions during our work and to Dr. T. MÁTRAI for useful advice.

Appendix

The value of the normalization factor N_n, as determined from eq. (41), is

$$r_0 \int_0^\infty R_n^2(\varrho)\, d\varrho = 1\,, \tag{1.1}$$

where $R_n(\varrho)$ is the eigenfunction given in (40). Substituting this and introducing the variable $y = e^{-\beta\varrho}$, we have

$$N_n = \frac{r_0}{\beta} \int_0^1 (1-y)^{2s} y^{2l_n-1} {}_2F_1^2(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y)\, dy\,. \tag{1.2}$$

Let us use now following transformation [12]

$$\begin{aligned}(c-a)_n y^{c-a-1} (1-y)^{a+b-c-n} {}_2F_1(a-n, b, c; y) = \\ = \frac{d^n}{dy^n}\left[y^{c-a+n-1}(1-y)^{a+\ -c} {}_2F_1(a, b, c; y)\right].\end{aligned} \tag{1.3}$$

Let be $a = 0$, $b = 2l_n + 2s + n$, $c = 2l_n + 1$ and obviously ${}_2F_1(0, b, c; y) \equiv 1$, then (1,2) can be written as

$$\begin{aligned}N_n = \frac{r_0}{\beta(2l_n+1)_n} \int_0^1 \left(\frac{1}{y} - 1\right) {}_2F_1(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y)\cdot \\ \cdot \frac{d^n}{dy^n}\left[y^{2l_n+n}(1-y)^{2s+n-1}\right] dy\,.\end{aligned} \tag{1.4}$$

Upon an n-fold partial integration and using the expansion of ${}_2F_1(\ldots\ldots)$ from [13], it is easy to see that from expressions

$$\frac{d^n}{dy^n}\left[\frac{1}{y}\, {}_2F_1(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y)\right] = \frac{(-1)^n n!}{y^{n+1}}\,, \tag{1,5}$$

$$\frac{d^n}{dy^n}\, {}_2F_1(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y) = (-1)^n n!\, \frac{(2l_n+2s+n)_n}{(2l_n+1)_n} \tag{1,6}$$

the normalization factor is obtained as

$$\begin{aligned}N_n = \frac{r_0\, n!}{\beta(2l_n+1)_n} \Bigg[\int_0^1 y^{2l_n-1}(1-y)^{2s+n-1} dy - \\ - \frac{(2l_n+2s+n)_n}{(2l_n+1)_n} \int_0^1 y^{2l_n+n}(1-y)^{2s+n-1} dy\Bigg].\end{aligned} \tag{1,7}$$

Expressing now the integrals and the multiplying factors by Γ functions, upon rearrangement, we have

$$N_n = \frac{r_0}{\beta}\,\frac{n+s}{l_n+n+s}\,\frac{n!\,\Gamma(2\,l_n)\,\Gamma(2\,l_n+1)\,\Gamma(2\,s+n)}{\Gamma(2\,l_n+2\,s+n)\,\Gamma(2\,l_n+n+1)}\,. \tag{1,8}$$

REFERENCES

1. A. Kratzer, Zs. f. Phys., 3, 289, 1920.
2. R. Rydberg, Zs. f. Phys. 73, 376, 1931.
3. Y. P. Varshni, Rev. Mod. Phys. 29, 664, 1957.
4. P. M. Morse, Phys. Rev., 34, 57, 1929.
5. E. Kamke, Differentialgleichungen, p. 427, Chelsea Publishing Co., New York, 1948.
6. D. Ter. Haar, Phys. Rev., 70, 222, 1946.
7. E. Kamke, see ref. 5, p. 465.
8. W. Magnus and F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die Speziellen Funktionen, p. 11, Springer Verlag, Berlin, 1958.
9. W. Magnus and F. Oberhettinger, see ref. 8, p. 13.
10. O. Klein, Zs. f. Phys., 76, 226, 1932.
11. R. Rydberg, Zs f. Phys., 89, 514, 1933.
12. W. Magnus and F. Oberhettinger, see ref. 8, p. 15.
13. W. Magnus and F. Oberhettinger, see ref. 8, p. 14.

НОВЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Б. ФОГАРАШИ и Г. НЕМЕТ

Резюме

Потенциал двухатомных молекул целесообразно определяется эмпирически. Резюмируем кратко условия — получимые из физических соображений — которыми потенциал должен удовлетворять и на основе этих условий дискутируем некоторые применяемые потенциалы. Докажем, что общепринятое уравнение Шредингера с потенциалом типа Морс с математической точки зрения некорректно. Даем новый потенциал, удовлетворяющий налагаемым условиям, с которым уравнение Шредингера решимо точно. Наша трактовка ограничена на колебательный спектр.

ОБ ОДНОМ ПРИМЕНЕНИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО ВАРИАЦИОННОГО ПРИНЦИПА К ТЕОРИИ АТОМНОГО ЯДРА

В. Г. Соловьев и Тен Гын

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ, ДУБНА, СССР

(Представлено К. Новобацки. — Поступило 5. XII. 1959)

Статистический вариационный принцип применен для исследования сверхтекучего состояния конечного ядра при отличной от нуля температуре. Получена температура фазового перехода ядра из сверхтекучего состояния в нормальное и рассмотрено поведение термодинамических величин как при температуре близкой к нулю, так и при температуре близкой к критической.

Статический вариационный принцип [1], являющийся обобщением вариационного принципа, предложенного Боголюбовым [2], дает возможность вычислить термодинамические величины как при нулевой, так и отличной от нуля температуре. В настоящей работе с помощью статистического вариационного принципа проведено исследование сверхтекучего состояния ядра при отличной от нуля температуре: получена температура фазового перехода из сверхтекучего состояния в нормальное и рассмотрено поведение термодинамических величин как при температуре, близкой к $\Theta \approx 0$, так и при температуре, близкой к критической $\Theta \approx \Theta_0$.

Так же, как и в предыдущих работах одного из авторов [3, 4], основываясь на оболочечной модели ядра, рассмотрим остаточные взаимодействия нуклонов, находящихся вблизи энергетической поверхности Ферми, т. е.

$$E_F - \delta \leqslant E(s, m) \leqslant E_F + \Delta .$$

Гамильтониан остаточных взаимодействий нуклонов запишем в виде

$$H = \sum_{s,m,\varrho} \left\{ E(s,m) - \lambda \right\} A_{\varrho m}(s)^{+} A_{\varrho m}(s) +$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{\substack{s_1, s_2, s_1', s_2' \\ m_1 m_2 m', m_2' \\ \varrho_1, \varrho_2, \varrho_1', \varrho_2' \\ \varrho_1 m_1 + \varrho_2 m_2 = \varrho_1' m_1' + \varrho_2' m_2' \\ \varrho_1 m_1 \neq \varrho_1' m_1}} J(s_1. s_2; s_1', s_2' / \varrho_1 m_1, \varrho_2 m_2; \varrho_1' m_1', \varrho_2' m_2') \cdot$$

$$\cdot A_{\varrho_1 m_1}(s_1)^{+} A_{\varrho_2 m_2}(s_2)^{+} A_{\varrho_2' m_2'}(s_2') A_{\varrho_1' m_1'}(s_1') , \qquad (1)$$

Химический потенциал λ определения из условия

$$n = \sum_{s_1 m_1 \varrho} < A_{\varrho m}(s)^{+} A_{\varrho m}(s) > , \qquad (2)$$

обозначения те же, что и в [4]. Совершим каноническое преобразование

$$A_{\varrho m}(s) = U_m(s)\, a_{m,-\varrho}(s) + \varrho\, V_m(s)\, a_{m\varrho}(s)^+ \tag{3}$$

с условием

$$\zeta_m(s) = U_m(s)^2 + V_m(s)^2 - 1 = 0\,, \tag{4}$$

и определим новое вакуумное состояние Ψ_0:

$$a_{m\varrho}\Psi_0 = 0.$$

Чтобы избежать перехода от четного ядра к нечетному ядру рассмотрим возбужденные состояния вида

$$\Psi_2 = a_{m+}(s)^+\, a_{m-}(s)^+\, \Psi_0\,. \tag{5}$$

Гамильтониан представим в виде

$$H = \langle H \rangle + H_0 + H_1\,, \tag{6}$$

где

$$H_0 = \sum_{s,m,\varrho} E_m(s)\, a_{m\varrho}(s)^+\, a_{m\varrho}(s)\,,$$

причем

$$E_m(s) = 2\{E(s,m) - \lambda\}\{U_m(s)^2 - V_m(s)^2\} - \\ - 4\sum_{s',m'} J(s,s' \mid m,m')\, U_m(s)\, V_m(s)\, U_{m'}(s')\, V_{m'}(s')\,. \tag{7}$$

Применяя вариационную теорему Боголюбова, получим верхний предел термодинамического потенциала ядра в следующем виде:

$$\psi = -\Theta \sum_{s,m} \ln\left\{2 \operatorname{ch} \frac{E_m(s)}{\Theta}\right\} + \sum_{s,\,m}\{E(s,m) - \lambda\} - \\ - 2\sum_{s,s',m,m'} J(s,s' \mid m,m') \operatorname{th} \frac{E_m(s)}{2\,\Theta}\, U_m(s)\, V_m(s)\, U_{m'}(s')\, V_{m'}(s') + \\ + \sum_{s,s',m,m'} J(s,s' \mid m,m') \operatorname{th} \frac{E_m(s)}{2\,\Theta} \operatorname{th} \frac{E_{m'}(s')}{2\,\Theta}\, U_m(s)\, V_m(s)\, U_{m'}(s')\, V_{m'}(s')\,. \tag{8}$$

Из условия минимума термодинамического потенциала получим уравнение для определения U, V:

$$\left\{E(s,m)-\lambda\right\} U_m(s)\, V_m(s) + \frac{8}{\Theta}\,\frac{U_m(s)^2\, V_m(s)^2}{\operatorname{sh}\dfrac{E_m(s)}{\Theta}} \sum_{s',m'} J(s,s'\,|\,m,m')\, \nu_{m'}(s')\,\cdot$$

$$\cdot\, U_{m'}(s')\, V_{m'}(s') + \frac{4}{\Theta}\,\frac{U_m(s)\, V_m(s)}{\operatorname{sh}\dfrac{E_m(s)}{\Theta}} \left\{U_m(s)^2 - V_m(s)^2\right\}$$

$$\sum_{s',m} J(s,s'\,|\,m,m')\, U_{m'}(s')\, V_{m'}(s')\cdot \sum_{s'',m''} J(s,s''\,|\,m,m'')\, \nu_{m''}(s'')\, U_{m''}(s'')\, V_{m''}(s'') +$$

$$+\frac{2}{\Theta}\left\{U_m(s)^2 - V_m(s)^2\right\} \operatorname{cth}\frac{E_m(s)}{2\,\Theta} \sum_{s',n'} J(s,s'\,|\,m,m')\, \frac{U_{m'}(s')^2\, V_{m'}(s')^2}{\operatorname{ch}^2 \dfrac{E_{m'}(s')}{2\,\Theta}}\,\cdot$$

$$\cdot \sum_{s'',m''} J(s',s''\,|\,m',m'')\, \nu_{m''}(s'')\, U_{m''}(s'')\, V_{m''}(s'') + \tag{9}$$

$$+\frac{U_m(s)^2 - V_m(s)^2}{2} \sum_{s',m'} J(s,s'\,|\,m,m')\ \operatorname{th}\frac{E_{m'}(s')}{2\,\Theta}\, U_{m'}(s')\, V_{m'}(s') = 0,$$

где

$$\nu_m(s)\, \frac{1}{1+e^{E_m(s)/\Theta}}\,.$$

Легко видеть, что (9) допускает тривиальное решение, соответствующее нормальному состоянию, а именно

$$U_m(s) = 1 - \Theta_F(s,m),\ v_m(s) = \Theta_F(s,m)\,,$$

где

$$\Theta_F(s,m) = 1 \text{ при } E(s,m) < E_F \text{ и } \Theta_F(s,m) = 0 \text{ при } E(s,m) > E_F.$$

На основании рассмотрения второй вариации термодинамического потенциала, как в [3], получим следующее уравнение для нахождения температуры фазового перехода:

$$2\,|E(s,m)-\lambda|\operatorname{cth}\frac{|E(s,m)-E_F|}{\Theta_0}\,\varphi_m(s) + \sum_{s',m'} J(s,s'\,|\,m,m')\,\varphi_{m'}(s') = 0\,. \tag{10}$$

Температуру фазового перехода Θ_0 находим из условия: уравнение (10) должно иметь отличное от нуля решение. Учитывая малость $|E(s,m) - E_F|/\Theta_0$ и рассматривая приближение (4)

$$J = \text{const.}\,;\ \varrho = \text{const.} \tag{11}$$

получим температуру фазового перехода Θ_0 равной

$$\Theta_0 = -\frac{J\varrho}{2}(\varDelta + \delta)\,. \tag{12}$$

Это выражение отличается на множитель 2 от соответствующего выражения в [3]. Это связано с тем, что мы рассматривали возбужденные состояния вида (5). Следует заметить, что понятие температуры конечного ядра начинает принимать физический смысл при достаточно сильном возбуждении ядра, т. е. вблизи и выше температуры фазового перехода.

Найдем нетривиальное решение уравнения (9). Это можно сделать в двух предельных случаях: в случае температуры близкой к нулю и в случае температуры близкой к температуре фазового перехода. В обоих этих случаях уравнение (9) принимает следующий вид:

$$\xi_m(s)\,U_m(s)\,V_m(s) + \frac{U_m(s)^2 - V_m(s)^2}{2}\sum_{s',m'} J(s,s'\,|\,m,m')\,\text{th}\,\frac{E_{m'}(s')}{2\,\Theta}\,\cdot$$
$$\cdot\, U_{m'}(s')\,V_{m'}(s') = 0\,, \tag{13}$$

где

$$\xi_m(s) = E(s,m) - \lambda\,.$$

Введем новую функцию

$$C_m(s) = \sum_{s',m'} J(s,s'\,|\,m,m')\ \text{th}\,\frac{E_{m'}(s')}{2\,\Theta}\,U_{m'}(s')\,V_{m'}(s') \tag{14}$$

и положим

$$U_m(s)^2 = \frac{1}{2}\left\{1 + \frac{\xi_m(s)}{\sqrt{C_m(s)^2 + \xi_m(s)^2}}\right\},\quad V_m(s)^2 = \frac{1}{2}\left\{1 - \frac{\xi_m(s)}{\sqrt{C_m(s)^2 + \xi_m(s)^2}}\right\},$$

тогда из (13) получим

$$U_m(s)\,V_m(s) = -\frac{C_m(s)}{2\sqrt{C_m(s)^2 + \xi_m(s)^2}}$$

и уравнение для $C_m(s)$ принимает вид, сходный с (12) в [5]

$$C_m(s) = -\frac{1}{2}\sum_{s',m'} J(s, s' \mid m, m')\ \mathrm{th}\,\frac{E_{m'}(s')}{2\Theta}\,\frac{C_{m'}(s')}{\sqrt{C_{m'}(s')^2+\xi_{m'}(s')^2}}\,. \tag{15}$$

В приближении (11) уравнение (15) получим в виде

$$1 = -\frac{J\varrho}{2}\int\limits_{E_F-\lambda-\delta}^{E_F-\lambda+\Delta}\frac{\mathrm{th}\,\dfrac{E(\xi)}{2\Theta}}{\sqrt{C^2+\xi^2}}\,d\xi \tag{16}$$

причем

$$E(\xi) = E_m(s) =$$

$$= \frac{2\,\xi^2}{\sqrt{C^2+\xi^2}} - \frac{J\varrho C^2}{\sqrt{C^2+\xi^2}}\int\limits_{E_F-\lambda-\delta}^{E_F-\lambda+\Delta}\frac{d\,\xi'}{\sqrt{C^2+\xi'^2}}\,. \tag{17}$$

Уравнение (2), определяющее химический потенциал, в этот приближении запишем так

$$n = \varrho\int\limits_{E_F-\lambda-\delta}^{E_F-\lambda+\Delta} d\xi\left\{1-\frac{\xi}{\sqrt{C^2+\xi^2}}\right\} \tag{18}$$

а термодинамический потенциал системы в следующем виде:

$$\psi = \varrho\int\limits_{E_F-\lambda-\delta}^{E_F-\lambda+\Delta} d\,\xi\Big\{-\Theta\ln\big(1+e^{-\frac{E(\xi)}{\Theta}}\big)-\frac{E(\xi)}{2}+\xi+$$

$$+\frac{C^2}{\sqrt{C^2+\xi^2}}\Big\}+\frac{C^2}{J}\,. \tag{19}$$

Заметим, что при $\Theta = 0$, уравнения (16), (18) решаются просто и величины C_0 и λ_0 получены в [4].

Найдем явный вид C и λ в каждом из предельных случаев.

Случай I: $\Theta \approx 0$, т. е. температура Θ близка к нулю.

Разлагая

$$\mathrm{th}\,\frac{E(\xi)}{2\Theta} \approx 1 - e^{-\frac{2\sqrt{C_0^2+\xi^2}}{\Theta}}$$

получим

$$1 = -\frac{J\varrho}{2}\int\limits_{E_F-\lambda-\delta}^{E_F-\lambda+\Delta}\frac{d\xi}{\sqrt{C^2+\xi^2}} - K(\Theta),$$

где

$$K(\Theta) = -\frac{J\varrho}{2}\int\limits_{E_F-\lambda_0-\delta}^{E_F-\lambda_0+\Delta} d\xi\,\frac{e^{-\frac{2\sqrt{C_0^2+\xi^2}}{\theta}}}{\sqrt{C_0^2+\xi^2}}\,.$$

Решая в этом приближении (16), (18), получим

$$C = \frac{\sqrt{(2\Omega-n)\,n}}{\varrho\,(e^{2/G}-1)}\,e^{\frac{1}{G}}\left\{1-\frac{K(\Theta)}{G}\,\mathrm{cth}\,\frac{2}{G}\right\}, \tag{20}$$

$$E_F-\lambda = \frac{\Omega-n}{\varrho\,(^{2/G}-1)}\left\{1-2\,\frac{K(\Theta)}{G}\,\frac{1}{1-e^{-2/G}}\right\}. \tag{21}$$

Где $G = -J\varrho$, n — число нуклонов, а Ω — число уровней вблизи поверхности Ферми.

Случай II $\Theta \approx \Theta_0$, т. е. температура Θ слегка меньше температуры фазового перехода Θ_0.

В этом случае (13) принимает вид

$$\xi_m(s)\,U_m(s)\,V_m(s) + \frac{1}{4\Theta}\left\{U_m(s)^2 - V_m(s)^2\right\}\sum_{s',m'} J(s,s'\,|\,m,m')\,\cdot$$
$$\cdot\,U_{m'}(s')\,V_{m'}(s') = 0 \tag{22}$$

$$C_m(s) = \frac{1}{2\Theta}\sum_{s',m'} J(s,s'\,|\,m,m')\,E_{m'}(s')\,U_{m'}(s')\,V_{m'}(s')\,.$$

В приближении (11) для определения C получим уравнение

$$1 = \frac{G}{2\Theta}\int\limits_{E_F-\lambda-\delta}^{E_F-\lambda+\Delta} d\xi\,\frac{\xi^2}{C^2+\xi^2}, \tag{23}$$

откуда

$$\left(\frac{\partial C^2}{\partial\Theta}\right)_{\Theta=\Theta_0} = -\frac{1}{4\Theta_0}\;\frac{n\,(2\Omega-n)}{\varrho^2}\,.$$

Оставляя только линейный член в разложении $C(\Theta)$ около $\Theta = \Theta_0$ получим

$$C^2 = \frac{1}{4\varrho^2} n\,(2\,\Omega - n)\left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_0}\right). \tag{24}$$

Энтропия S и свободная энергия E системы связаны с термическим потенциалом ψ следующими соотношениями:

$$S = -\frac{\partial \psi}{\partial \Theta} - \frac{d\psi}{dc^2}\frac{\partial c^2}{\partial \Theta},$$

$$E = \Theta S + \psi.$$

Легко показать, что производная $\frac{d\psi}{dC^2}$ исчезает в точке Θ_0, и вследствие этого энтропия S не испытывает скачка в точке Θ_0, поэтому фазовый переход системы из сверхтекучего состояния в нормальное является фазовым переходом второго рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. А. Квасников, В. В. Толмачев*, ДАН СССР **120**, 273, 1958.
1. *Н. Н. Боголюбов*, ДАН СССР **119**, 244, 1958.
3. *В. Г. Соловьев*, ЖЭТФ **35**, 823, 1958; **36**, 293, 1959; ДАН СССР, **123**, 652, 1958; Nucl. Phys. **9**, 655, 1958/1959.
4. *В. Г. Соловьев*, ЖЭТФ **36**, 1869, 1959.
5. *Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников*, ДАН СССР **117**, 788, 1957.

ON AN APPLICATION OF THE STATISTICAL VARIATIONAL PRINCIPLE TO THE THEORY OF THE ATOMIC NUCLEUS

V. G. Soloviev and Ten Geun

Abstract

The statistical variational principle is used for investigating the superfluid state of the finite nucleus at non-zero temperature. The temperature of the phase transition of a nucleus from the superfluid to the normal state is obtained; behaviour of thermodynamical quantities at temperatures close to zero as well as close to the critical temperature is considered.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ — BRIEF REPORTS
KURZE MITTEILUNGEN

ZUR GRUPPENTHEORETISCHEN BEGRÜNDUNG DER QUANTENMECHANIK I

Von

P. G. O. Freund* und I. Hegedüs

FACULTATEA DE MATEMATICĂ ŞI FIZICĂ, TIMIŞOARA, RUMÄNIEN

(Eingegangen: 10. VIII. 1959)

§ 1. Einleitung

Die Quantenmechanik stützt sich auf zwei Postulate: 1. die Wellengleichung, 2. die wahrscheinlichkeitstheoretische Deutung der Wellenfunktion. Die Wellenfunktion transformiert sich gemäss einer linearen Darstellung einer bestimmten Gruppe (z. B. Drehungsgruppe, Lorentzgruppe). Wir wollen nun zeigen, dass diese Eigenschaft die Wellengleichung eindeutig bestimmt. Dies soll uns ermöglichen, Postulat 1 durch die Forderung der Invarianz der Wellengleichung der betrachteten Gruppe gegenüber zu ersetzen. Es ergibt sich dabei ein allgemeines Kriterium zur Bildung von Wellengleichungen: man bilde die allgemeinsten einer gewissen Gruppe gegenüber invarianten homogenen partiellen linearen Differentialgleichungen, deren Lösungen sich gemäss einer linearen Darstellung der Gruppe transformieren.

§ 2. Die allgemeinste der Drehungsgruppe gegenüber invariante Differentialgleichung

Es sei ψ ein Spinor, der sich gemäss der (nicht unbedingt irreduziblen) Darstellung D der Drehungsgruppe transformiert. Dann hat bekanntlich die allgemeinste partielle der Drehungsgruppe gegenüber invariante lineare Differentialgleichung, der ψ genügen kann, die Form (siehe [1] S. 242 Gl. (60.11))

$$\sum_{s'n'} A_{sns'n'} \Bigg\{ \frac{(1\, s' -1\, p+1 \,|\, s\, p)}{r\sqrt{2}} \Bigg[-\frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{i}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial \varphi} + (p+1)\,\mathrm{ctg}\,\Theta \Bigg) \psi^{e+1}_{n's'} + \\ + \alpha^{s'}_{p+1}\psi^{p}_{n's'} \Bigg] + (1\, s'\, 0\, p \,|\, s\, p)\frac{\partial}{\partial r}\psi^{p}_{n's'} + \frac{(1\, s'\, 1\, p-1 \,|\, s\, p)}{r\sqrt{2}} \Bigg[\Bigg(\frac{\partial}{\partial \Theta} - \\ - \frac{i}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial \varphi} - (p-1)\,\mathrm{ctg}\,\Theta \Bigg) \psi^{p-1}_{n's'} + \alpha^{s'}_{p}\,\psi^{p}_{n's'} \Bigg]\Bigg] \Bigg\} = \varkappa\, \psi^{p}_{ns} \,. \qquad (1)$$

---

*Derzeit am Institut für Theoretische Physik der Universität, Wien, Österreich

Dabei sollen $A_{sns'n'}$ beliebige numerische Koeffizienten sein, $\varkappa$ eine beliebige der Drehungsgruppe gegenüber invariante Funktion. Mit dem Index s bezeichnen wir den Rang der irreduziblen Darstellungen, in die D entartet, mit n numerieren wir die irreduziblen Darstellungen desselben Ranges, falls mehrere solche in D enthalten sind, und mit p ($p = -s, -s+1, \ldots +s$) bezeichnen wir die Komponente des Spinors ψ längs des p-ten Einheitsvektors jenes invarianten Unterraumes, welcher der Darstellung D_{ns} zukommt. Die Summation über s', n' erstreckt sich über alle irreduziblen Darstellungen, in die D entartet. Die Symbole der Form $(s_1 s_2 p_1 p_2 | sp)$ bezeichnen die CLEBSCH—GORDANschen Koeffizienten. Endlich

$$\alpha_p^s = \sqrt{s(s+1) - p(p-1)}\,. \tag{2}$$

Wir wollen nun zeigen, dass die allgemeinste, der Drehungsgruppe gegenüber invariante partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, welcher die sich der Darstellung D_0 gemäss transformierende (also invariante) Grösse ψ genügt, eben die SCHRÖDINGERsche Gleichung der stationären Zustände mit sphärisch-symmetrischem Potential ist.

Da die Gleichung (1) erster Ordnung ist, wir aber eine Gleichung zweiter Ordnung suchen, wollen wir die drei Ableitungen erster Ordnung oder genauer ihre drei, sich gemäss der Darstellung D_1 transformierenden linear unabhängigen linearen Kombinationen

$$\begin{aligned}
\psi_1^{-1} &= \frac{1}{r\sqrt{2}}\left(\frac{\partial}{\partial\Theta} + \frac{i}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\psi\,,\\
\psi_1^{0} &= \frac{\partial\psi}{\partial r}\,,\\
\psi_1^{1} &= \frac{1}{r\sqrt{2}}\left(-\frac{\partial}{\partial\Theta} + \frac{i}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\psi
\end{aligned} \tag{3}$$

als unabhängige Komponenten des Spinors ψ in Gleichung (1) betrachten. Also transformiert sich ψ gemäss der Darstellung $D = D_0 + D_1$, wobei:

$$\psi_0^0 = \psi\,. \tag{4}$$

Da in D nur D_0 und D_1 je einmal vorkommen, sollen in (1) s', s die Werte 0, 1 annehmen, wobei man die Indizes n, n' einfach weglassen kann. Gln. (1) schreiben sich also:

$$
\begin{aligned}
& A_{00}\Biggl\{\frac{(10-11\,|\,00)}{r\sqrt{2}}\,\alpha_1^0\,\psi_0^0+(1000\,|\,00)\,\frac{\partial}{\partial r}\,\psi_0^0+\\
& +\frac{(101-1\,|\,00)}{r\sqrt{2}}\,\alpha_0^0\,\psi_0^0\Biggr\}+A_{01}\Biggl\{\frac{(11-11\,|\,00)}{r\sqrt{2}}\Biggl[-\Bigl(\frac{\partial}{\partial\Theta}+\\
& +\frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}+\operatorname{ctg}\Theta\Bigr)\psi_1^1+\alpha_1^1\,\psi_1^0\Biggr]+(1100\,|\,00)\,\frac{\partial}{\partial r}\,\psi_1^0+\\
& +\frac{(111-1\,|\,00)}{r\sqrt{2}}\Biggl[\Bigl(\frac{\partial}{\partial\Theta}-\frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}+\operatorname{ctg}\Theta\Bigr)\psi_1^{-1}+\alpha_0^1\,\psi_1^0\Biggr]\Biggr\}=\varkappa\,\psi_0^0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
& A_{10}\Biggl\{\frac{(10-10\,|\,1-1)}{r\sqrt{2}}\Biggl[-\Bigl(\frac{\partial}{\partial\Theta}+\frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\Bigr)\psi_0^0\Biggr]\Biggr\}+\\
& +A_{11}\Biggl\{\frac{(11-10\,|\,1-1)}{r\sqrt{2}}\Biggl[-\Bigl(\frac{\partial}{\partial\Theta}+\frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\Bigr)\psi_1^0+\alpha_0^1\,\psi_1^{-1}\Biggr]+ \qquad (5)\\
& +(110\;-1\,|\,1-1)\,\frac{\partial}{\partial r}\,\psi_1^{-1}+\frac{(111-2\,|\,1-1)}{r\sqrt{2}}\,\alpha_{-1}^1\,\psi_1^{-1}\Biggr\}=\varkappa\,\psi_1^{-1},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
& A_{10}\Biggl\{\frac{(10-11\,|\,10)}{r\sqrt{2}}\,\alpha_1^0\,\psi_0^0+(1000\,|\,10)\,\frac{\partial}{\partial r}\,\psi_0^0+\\
& +\frac{(101-1\,|\,10)}{r\sqrt{2}}\,\alpha_0^0\,\psi_0^0\Biggr]+A_{11}\Biggl\{\frac{(11-11\,|\,10)}{r\sqrt{2}}\Biggl[-\Bigl(\frac{\partial}{\partial\Theta}+\frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}+\\
& +\operatorname{ctg}\Theta\Bigr)\psi_1^1+\alpha_1^1\,\psi_1^0+(1100\,|\,10)\,\frac{\partial}{\partial r}\,\psi_1^0+\frac{(111-1\,|\,10)}{r\sqrt{2}}\Biggl[\Bigl(\frac{\partial}{\partial\Theta}-\\
& -\frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}+\operatorname{ctg}\Theta\Bigr)\psi_1^{-1}+\alpha_{-1}^1\,\psi_1^{-1}\Biggr]\Biggr\}=\varkappa\,\psi_1^0,
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
& A_{10}\Biggl\{\frac{(1010\,|\,11)}{r\sqrt{2}}\Bigl(\frac{\partial}{\partial\Theta}-\frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\Bigr)\psi_0^0\Biggr\}+A_{11}\Biggl\{\frac{(11-12\,|\,11)}{r\sqrt{2}}\,\alpha_2^1\,\psi_1^1+\\
& +(1101\,|\,11)\,\frac{\partial}{\partial r}\,\psi_1^1+\frac{(1110\,|\,11)}{r\sqrt{2}}\Biggl[\Bigl(\frac{\partial}{\partial\Theta}-\frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\Bigr)\psi_1^0+\\
& +\alpha_1^1\,\psi_1^1\Biggr]\Biggr\}=\varkappa\,\psi_1^1\,.
\end{aligned}
$$

Die numerischen Werte der in Gln. (5) vorkommenden CLEBSCH—GORDANschen Koeffizienten und α_p^s sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Tabelle 1

$(S_1\ s_2\ p_1\ p_2 \mid s\ p)$	Nummer, Wert
$(1\ \ 0\ -1\ \ 1 \mid 0\ \ 0)$	0/0
$(1\ \ 0\ \ 0\ \ 0 \mid 0\ \ 0)$	0/0
$(1\ \ 0\ \ 1\ -1 \mid 0\ \ 0)$	0/0
$(1\ \ 1\ -1\ \ 1 \mid 0\ \ 0)$	$1/\sqrt{3}$
$(1\ \ 1\ \ 0\ \ 0 \mid 0\ \ 0)$	$-1/\sqrt{3}$
$(1\ \ 1\ \ 1\ -1 \mid 0\ \ 0)$	$1/\sqrt{3}$
$(1\ \ 0\ -1\ \ 0 \mid 1\ -1)$	1
$(1\ \ 1\ -1\ \ 0 \mid 1\ -1)$	$-1/\sqrt{2}$
$(1\ \ 1\ \ 0\ -1 \mid 1\ -1)$	$1/\sqrt{2}$
$(1\ \ 1\ \ 1\ -2 \mid 1\ -1)$	0
$(1\ \ 0\ -1\ \ 1 \mid 1\ \ 0)$	0
$(1\ \ 0\ \ 0\ \ 0 \mid 1\ \ 0)$	1
$(1\ \ 0\ \ 1\ -1 \mid 1\ \ 0)$	0
$(1\ \ 1\ -1\ \ 1 \mid 1\ \ 0)$	$-1/\sqrt{2}$
$(1\ \ 1\ \ 0\ \ 0 \mid 1\ \ 0)$	0
$(1\ \ 1\ \ 1\ -1 \mid 1\ \ 0)$	$1/\sqrt{2}$
$(1\ \ 0\ \ 1\ \ 0 \mid 1\ \ 1)$	1
$(1\ \ 1\ -1\ \ 2 \mid 1\ \ 1)$	0
$(1\ \ 1\ \ 0\ \ 1 \mid 1\ \ 1)$	$-1/\sqrt{2}$
$(1\ \ 1\ \ 1\ \ 0 \mid 1\ \ 1)$	$1/\sqrt{2}$

Tabelle 2

a_1^0	a_0^0	a_1^1	a_0^1	a_{-1}^1	a_2^1
0	0	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

Durch Einsetzen dieser Werte in (5) und Berücksichtigung von (3)—(4) erhalten wir:

$$\frac{A_{01}}{\sqrt{3}}\,\Delta\,\psi - 2\,\frac{A_{01}}{\sqrt{3}}\,\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - A_{00}\,\frac{\partial \psi}{\partial r} - \varkappa\,\psi = 0\,, \tag{6a}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial}{\partial \varphi}\right)\left(A_{11}\,\frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\sqrt{2}\,\frac{A_{11}}{r} + A_{10} + \varkappa}{\sqrt{2}}\,\psi\right) = 0\,, \tag{6b}$$

$$\frac{A_{11}}{\sqrt{2}}\,\Delta\,\psi - \frac{A_{11}}{\sqrt{2}}\,\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - (A_{10} - \varkappa)\,\frac{\partial \psi}{\partial r} = 0\,, \tag{6c}$$

$$(A_{10} + \varkappa)\left(\frac{\partial \psi}{\partial \Theta} - \frac{i}{\sin\Theta}\,\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right) = 0\,. \tag{6d}$$

Eliminieren wir aus (6a) und (6c) $\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}$, so folgt:

$$a \Delta \psi + b \frac{\partial \psi}{\partial r} = \varkappa \psi . \tag{7a}$$

Wobei $a, b = f(A_{ij}, \varkappa)$ und aus (6b) und (6d):

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = c \psi + d(r) \qquad (c = c(A_{ij}, \varkappa)). \tag{7b}$$

Aus (7a), (7b) und der Homogenitätsbedingung folgt:

$$\Delta \psi = \lambda \psi , \tag{8}$$

wo $\lambda = \lambda(A_{ij}, \varkappa)$.

Da $\varkappa$ eine beliebige drehungsinvariante Funktion ist, können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$\lambda = - \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) \tag{9}$$

setzen, wobei V eine beliebige drehungsinvariante Funktion und $E =$ konst. ist. Aus (8) und (9) ist es leicht ersichtlich, dass die gefundene Gleichung mit der angegebenen Wahl der numerischen Koeffizienten eben die SCHRÖDINGERsche Gleichung der stationären Zustände mit sphärisch-symmetrischem Potential ist.

§ 3. Verallgemeinerung

Ähnlich zu § 2 erhält man bei der Betrachtung der Lorentzgruppe und der sich gemäss der Darstellungen D_{00}, $D_{0\frac{1}{2}} + D_{\frac{1}{2}0}$ transformierenden Spinoren ψ die KLEIN—GORDONsche bzw. die DIRACsche Gleichung.

Im Einklang also mit der in der Einleitung gemachten Behauptung genügen alle Wellengleichungen dem Kriterium: *die Wellengleichungen sind maximal in bezug auf eine Gruppe*, d. h. sie sind die allgemeinsten der betreffenden Gruppe gegenüber invarianten homogenen linearen partiellen Differentialgleichungen.

Fordern wir, dass die Wellengleichung den Translationen des Zeitursprungs gegenüber auch invariant und dass sie von erster Ordnung in bezug auf die Zeitableitungen sei, so ergibt sich, wie leicht ersichtlich, als maximale Gleichung die zeitabhängige SCHRÖDINGERsche Wellengleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi . \tag{10}$$

LITERATUR

1. G. I. LJUBARSKIJ, Gruppentheorie und ihre Anwendungen in der Physik, Gostehizdat, Moskau, 1957.

ZUR GRUPPENTHEORETISCHEN BEGRÜNDUNG DER QUANTENMECHANIK II

Von

P. G. O. **Freund*** und I. **Hegedüs**

FACULTATEA DE MATEMATICA ŞI FIZICÀ, TIMIŞOARA, RUMÄNIEN

(Eingegangen: 10. VIII. 1959)

§ 1. Einleitung

Im vorangehenden Aufsatz [2] gaben wir ein allgemeines Kriterium zur Herleitung von Wellengleichungen an. Wir fanden, dass die Wellengleichungen *maximal* (d. h. die allgemeinsten einer bestimmten Gruppe gegenüber invarianten Differentialgleichungen, denen eine spinorielle Grösse eines gewissen Gewichtes und Ranges in bezug auf die Gruppe genügen kann) sind. Es soll nun gezeigt werden, dass man aus Gruppeninvarianzbedingungen allein die operatorische Beschaffenheit der quantenphysikalischen Grössen sowie die aus ihr entspringenden Unbestimmtheitsrelationen herleiten kann.

§ 2. Die Herleitung der operatorischen Beschaffenheit der nichtrelativistischen quantenphysikalischen Grössen

Wie auch in [2] wollen wir unsere Betrachtungen vorläufig auf den nichtrelativistischen Fall beschränken. In diesem Falle leiteten wir auf rein gruppentheoretischem Wege die Schrödingersche Wellengleichung

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2 m} \Delta \psi + V \psi = H \psi \tag{1}$$

her.

Bekanntlich (siehe [3]) ist (1) die Euler—Lagrangesche Gleichung des Variationsprinzips

$$\delta \int L \, d^3 x = 0 \tag{2}$$

mit

$$L = \frac{\hbar^2}{2 m} (\nabla \psi \nabla \psi^*) - i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \psi^* - V \psi \psi^* \tag{3}$$

Dem Noetherschen Satz zufolge (siehe [1] §§ 25, 27) entspricht der Invarianz der Gleichung (1) der Drehungsgruppe gegenüber der schiefsymmetrische in der Zeit konstante Tensor

$$M^{lm} = \int d^3 \varkappa (\varkappa_m T^{02} - \varkappa_e T^{0m}), \tag{4}$$

---

* Derzeit am Institut für Theoretische Physik der Universität, Wien, Österreich.

wobei

$$\begin{cases} T^{0l} = \dfrac{\partial L}{\partial\left(\dfrac{\partial \psi}{\partial t}\right)} \dfrac{\partial \psi}{\partial x_l} - L\,\delta^{0l} \qquad (l = 1, 2, 3), \\[2ex] \delta^{0l} = \begin{cases} 1 & l = 0, \\ 0 & l \neq 0. \end{cases} \end{cases}$$

Aus (3), (4), (5) folgt

$$M^{lm} = \int d^3 x\, \psi^* \left\{ i\hbar \left(\varkappa_l \frac{\partial}{\partial x_m} - \varkappa_m \frac{\partial}{\partial \varkappa_e} \right) \right\} \psi. \tag{6}$$

Genügt ψ der Gleichung der stationären Zustände

$$H\psi = E\psi, \tag{7}$$

so haben wir, da der der Drehungsgruppe gegenüber invarianten Gleichung (7) ein mit den Infinitesimaloperatoren der Drehungsgruppe I_{23}, I_{31}, I_{12} vertauschbarer Operator H entspricht[1], die Beziehungen

$$- i\hbar\, I_{lm}\ \psi = \mu_{lm}\ \psi \begin{pmatrix} l\ = 1, 2, 3 \\ m = 2, 3, 1 \end{pmatrix}. \tag{8}$$

Da die Funktionen ψ Vektoren des Raumes L^2 darstellen, so haben wir

$$\begin{aligned} I_{23} &= \varkappa_3 \frac{\partial}{\partial x_2} - \varkappa_2 \frac{\partial}{\partial x_3}, \\ I_{31} &= \varkappa_1 \frac{\partial}{\partial x_3} - \varkappa_3 \frac{\partial}{\partial x_1}, \\ I_{12} &= \varkappa_2 \frac{\partial}{\partial x_1} - \varkappa_1 \frac{\partial}{\partial x_2}. \end{aligned} \tag{9}$$

Aus (6), (8), (9) unter Berücksichtigung der wahrscheinlichkeitstheoretischen Deutung[2] der Wellenfunktion (siehe [2]) folgt

$$M^{lm} = \mu_{lm}.$$

---

[1] Es soll hervorgehoben werden, dass vorläufig unter H der durch (1) rein mathematisch ohne jede physikalische Deutung definierte Operator zu verstehen ist.

[2] d. h. $\int \psi^* \psi\, d^3 x = 1.$

Also haben die Operatoren

$$J_{lm} = -i\hbar I_{lm} \tag{11}$$

folgende Eigenschaften:

1. *Die Werte, die jene konservative Grösse M^{lm}, welche der Drehungsgruppe entspricht, annehmen kann, sind Eigenwerte des Operators J_{lm}.*

2. *Der Operator J_{lm} hat die Dimension eines Drehimpulses.*

Da man die konservative Grösse M^{lm} (die auch die Dimension eines Drehimpulses besitzt) unter Berücksichtigung des Korrespondenzprinzips als Drehimpuls deutet, so ist es klar, dass der Operator J_{lm} allein den Wertebereich des Drehimpulses M_{lm} bestimmt.

Im allgemeinen schreibt man in der Physik einer vollständig beschriebenen physikalischen Grösse eine Dimension und eine mathematische Grösse zu, wobei die letztere uns über den Wertebereich der physikalischen Grösse in einem vorgegebenen Einheitssystem Auskunft gibt. Z. B. schreibt man der Koordinate eines Punktes die Dimension Länge (z. B. cm) und die mathematische Grösse x zu, wobei letztere angibt, dass die Koordinate, z. B. im CGS-System, jeden reellen Wert von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen kann.

Man sieht also leicht ein, dass die Eigenschaften 1) und 2) nichts anderes besagen, als dass der Operator J_{lm} die Grösse Drehimpuls vollständig beschreibt. Daraus folgt natürlicherweise die Deutung des Operators J_{lm} als Operator des Drehimpulses. Geht man auf diesem Wege weiter fort, so findet man alle bekannten Operatoren der Quantenmechanik auf.

3. Verallgemeinerung. Unbestimmtheitsrelationen

Da sich alle bekannten Wellengleichungen aus Variationsprinzipien herleiten lassen, ist es leicht ersichtlich, dass im allgemeinen die Werte jener konservativen Grössen, welche der Wellengleichung mittels des NOETHERschen Satzes hinzugefügt werden, unbedingt Eigenwerte (bis auf weltkonstante Faktoren) der Infinitesimaloperatoren der betreffenden Gruppe sind. Also lassen sich die Wellengleichungen (siehe [2]) sowie die operatorische Beschaffenheit der quantenphysikalischen Grössen aus rein gruppentheoretischen Betrachtungen herleiten. Diese aber bestimmen bis auf die wahrscheinlichkeitstheoretische Deutung den Inhalt der Quantenmechanik. Also spricht diese nichts anderes als rein gruppentheoretische Eigenschaften der Materie aus. Dies ist im Einklang mit der neuerdings von HEISENBERG ausgedrückten Meinung. Endlich soll noch folgendes bemerkt werden: die V. R. der Infinitesimaloperatoren sind für jede Gruppe charakteristisch. Also sind die V. R. der quantenphysikalischen Grössen durch deren Identifizierung mit Infinitesimaloperatoren verursacht. Die V. R. stellen aber die Ursache der Unbestimmtheitsrelationen dar. So sind letztere endlich eine Folge der von der Quantenmechanik ausgesprochenen nichtkommutativen Gruppenstruktur.

LITERATUR

1. N. N. Bogoljuboff und D. V. Schirkoff, Einleitung in die Quantenfeldtheorie, Gostehizdat, Moskau, 1957.
2. P. G. O. Freund und I. Hegedűs, Acta Phys. Hung., **11**, 285, 1960.
3. E. Schrödinger, Annalen der Physik, **79**, 361, 1926.

CALCULATION OF THE ENERGIES OF THE *s*-STATES IN THE H_2^+ MOLECULE-ION

By

R. Gáspár

RESEARCH GROUP FOR THEORETICAL PHYSICS, HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Received 25. VIII. 1959)

In investigations concerning the convergence problems of the united atom model the computations on the normal states and on the excited states of the H_2^+ molecule-ion play an important part. Howell and Shull [1] have treated this problem with the variational method, whereas Chen [2] used a special method. The authors of both papers are interested in the question of the contribution given by the spherically symmetrical part of the molecule-eigenfunction to the energies of the $s\sigma$ states. The values they obtain for this contribution do not agree: the value computed by Howell and Shull is considerably smaller then the one obtained by Chen. The cause for this discrepancy lies in the following:

In the system of coordinates given in Fig. 1 the Hamiltonian operator of the H_2^+ molecule-ion is given by

$$\left.\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - 2e^2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{r_<^{2n}}{r_>^{2n+1}}P_{2n}(\cos\vartheta). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Let the eigenfunction of the H_2^+ molecule-ion be

$$\psi = \sum_{v=0}^{\infty} R_v(r)\, P_{2v}(\cos\vartheta). \tag{2}$$

In (1) and in (2) $2\pi\hbar$ is Planck's constant; e is the charge and m is the mass of the electron. By $r <$ and by $r >$ we denote the smaller and the greater of r and R respectively. $2R$ is the distance between the two nuclei of the H_2^+ molecule-ion. $P_l(\cos\vartheta)$ is a Legendre polynomial. If we put (1) and (2) into the Schrödinger equation

$$H\Psi = E\Psi \tag{3}$$

of the H_2^+ molecule-ion, then, making use of the polar coordinate form of the Laplacian, we get

$$\sum_{v=0}^{\infty} P_{2v}(\cos\vartheta)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R_v}{\partial r}\right)-\frac{2v(2v+1)R_v}{r^2}\right]-ER_v\right\}- \tag{4}$$
$$-2e^2\sum_{v=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}P_{2v}(\cos\vartheta)P_{2n}(\cos\vartheta)R_v(r)\frac{r_<^{2n}}{r_>^{2n+1}}=0.$$

Let be

$$P_{2v}(\cos\vartheta)P_{2n}(\cos\vartheta)=\sum_{i=0}^{v+n}C_{2i}^{v,n}P_{2i}(\cos\vartheta), \tag{5}$$

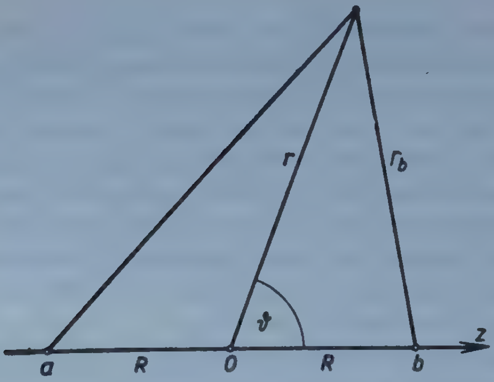


Fig. 1. System of coordinates and position of atomic nuclei in investigating the H_2^+ molecule. *a*, *b* denote the positions of the protons and 2*R* the distance between them. The centre of the united atom is in 0

by which assumption this series contains, as is also to be seen from the notation, only the Legendre polynomials with even indices, and

$$C_{2i}^{v,n}=\frac{4i+1}{[(4v+1)(4n+1)]^{1/2}}C^{2i}(2v,0;\ 2n,0). \tag{6}$$

In (6) there occur on the right special values of the coefficients $C^k(l, m_e;\ l', m_e')$, well known also from the book of CONDON and SHORTLEY [3].

On putting (5) into (4) we get after a rearrangement

$$\sum_{v=0}^{\infty}P_{2v}(\cos)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R_v}{\partial r}\right)-\frac{2v\cdot(2v+1)}{r^2}R_v\right]-\right. \tag{7}$$
$$\left.-ER_v-2e^2\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{r_<^{2n}}{r_>^{2n+1}}C_{2v}^{l,n}R_l\right\}=0.$$
$$n+l\geq v$$

Since (7) must hold for any value of ϑ, we get for the determination of the functions R_v the coupled system of differential equations

$$
\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R_v}{\partial r}\right)-\frac{2v(2v+1)}{r^2}R_v\right]-ER_v-\\
-2e^2\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{4n+1}\frac{r_<^{2n}}{r_>^{2n+1}}C_{2v}^{l,n}R_l=0.
\end{aligned}
\tag{8}
$$

The approximation given by **Chen** results if we simplify (8) by taking into account in the expression containing double sums only the terms corresponding to the equality $l = v$, whereas this is clearly not the case with the approximation computed by **Howell** and **Shull**.

REFERENCES

1. K. H. Howell and H. Shull, J. Chem. Phys., **30**, 627, 1959.
2. T. Ch. Chen, J. Chem. Phys., **39**, 347, 1958.
3. E. V. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, at the University Press, 1954 ; p. 175. The fact that in the series (5) there remain only the terms with even indices, follows from a result of Gaunt. Indeed, only those coefficients $C^k(l, m_l; l', m_l)$ are different from zero for which $k+l+l'=2g$ holds, where g is an integer. (See e. g. Condon—Shortley op. cit. p. 176). In our case $l = 2v$, $l' = 2n$ and so k too must be even.

ОБЗОР КНИГ — BOOK REVIEWS — BUCHBESPRECHUNGEN

Halbleiterprobleme IV. Herausgegeben von W. SCHOTTKY. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1959. 381 Seiten.

Das Buch behandelt in 7 Kapiteln die neuen oder in den früheren drei Bänden noch nicht an die Reihe gekommenen Halbleiterprobleme. Die einzelnen Referate wurden von verschiedenen Experten verfasst und mit einem sorgfältigen, kritischen und ergänzenden Beitrag von SCHOTTKY versehen. Einigen Kapiteln, die die Vorträge der im September 1957 gehaltenen Heidelberger Halbleitertagung enthalten, sind auch die den einzelnen Vorträgen gefolgten Diskussionen hinzugefügt.

1. H. HAKEN: Der heutige Stand der Excitonenforschung in Halbleitern (mit 18 Abbildungen). Nach der Darlegung des Excitonenbegriffes, seines anschaulichen Bildes und seiner Vorgeschichte wird die Theorie des Excitons behandelt. Man kann das Elektron und die positive Leerstelle im Kristallgitter als ein dem Wasserstoff ähnliches Gebilde auffassen, worauf nach den Methoden der Quantentheorie die SCHRÖDINGERsche Gleichung und ihre Lösungen angewendet werden können.

Der Verfasser verwendet die quantentheoretische Behandlungsweise für die Fälle des undeformierbaren und deformierbaren Gitters und erörtert danach das Wandern des Excitons im Gitter nach HELLER und MARCUS.

Im weiteren folgt die Beschreibung der optischen Eigenschaften des Excitons im Falle von kleinen und grossen Radien. Auf Seite 21 befindet sich eine Tabelle über Alkalihalogenide, worin die errechneten und gemessenen *E*-Werte gut übereinstimmen. Schliesslich werden auch die Wechselwirkungen des Excitons mit den Elektronen der Störstellen, die Rolle der Excitonen bei der lichtelektrischen und Wärmeleitungserscheinungen und das Verhalten des Excitons in äusseren Kraftfeldern besprochen.

Der zweite Teil des Referates enthält vor allem die Ergebnisse der an Alkalihalogeniden ausgeführten Messungen der Eigenabsorption und die Erscheinungen des äusseren Photoeffektes. An Hand eines reichen spektrographischen Materials werden die Ergebnisse der Emissions- und Absorptionsaufnahmen an Alkalihalogeniden, Cu_2O, CdS und anderen Stoffen besprochen. Beim HgJ_2 und CdS werden auch spektroskopische Aufnahmen betreffs der inneren lichtelektrischen Wirkung mitgeteilt. An dieses Referat schliessen sich die Diskussionen von STÖCKMANN, MAYER, BRAUER, GROSCHWITZ und zuletzt von SCHOTTKY, stets mit den Antworten des Verfassers. Von grosser Bedeutung ist der Beitrag von SCHOTTKY, der ein anschauliches Bild vom Verhalten des Excitons gibt.

2. P. HAASEN und A. SEGER: Plastische Verformung von Halbleitern und ihr Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften.

Der Referent schickt eine Beschreibung des Diamantengitters voran, um dann später die damit zusammenhängenden Erwägungen in erster Reihe auf das Ge-Gitter übertragen zu können. Es werden im Zusammenhang mit der Erscheinung der plastischen Kristallverformung die Begriffe der Versetzung (Dislokation) und die experimentellen Methoden zu ihrem Nachweis erörtert und die damit verknüpften Begriffe, der Begriff des BURGER-Vektors, erläutert. Die allgemeine Theorie der Plastizität wird nach SEITZ auf die Halbleiter angewendet, der diese mit den Verunreinigungen im Halbleiter in Verbindung bringt.

Da infolge der Verformung im Kristall viele Fehlstellen entstehen, wird der Einfluss der Verformung auf die Eigenschaften der Halbleiter offensichtlich; es verändert sich die Zahl und die Beweglichkeit der Ladungsträger. Die Eigenschaften der entstandenen Fehlstellen sind verschieden, und diese beeinflussen das Verhalten der im Kristall von den fremden Atomen erzeugten Ladungsträger. Desgleichen gestaltet sich auch die Rolle der Temperatur dadurch vielfältig, dass auch die plastischen Vorgänge temperaturabhängig sind. Die auftretenden Erscheinungen werden mit Beispielen aus den Beobachtungen an Ge- und Si-Kristallen erleuchtet.

Im folgenden Abschnitt beschreiben die Verfasser die Wirkung der punktförmigen Fehlstellen auf die Leitfähigkeit, die Änderung der Zahl und der Beweglichkeit der Ladunsgträger durch die Versetzungen und zuletzt die Verminderung der Lebensdauer der Minoritätsträger entlang der Versetzungslinien.

Dem Referat schliessen sich die Bemerkungen von Penning, Hornston und Vink an, die diese hauptsächlich mit an Ge- und Si-Kristallen gemachten Erfahrungen begründen.

3. H. D. Koswig und O. Stasiw: Die spektrale Lage der Absorptionsbanden von Störstellenelektronen in Ionengittern.

Die Referenten besprechen ihre eigenen Versuche sowie die ihrer Mitarbeiter und deuten sie theoretisch. In Silberhalogenidkristalle wurden an Stelle der Halogenionen zweiwertige Ionen eingebaut, die kurz den Namen Chalkogenionen erhielten. Betreffs der Maxima in den Absorptionsbanden glaubten die Verfasser einen der bei den Alkalihalogeniden gültigen Mollwo-Regel ($hvd^2 =$ konst.) ähnlichen Zusammenhang gefunden zu haben. Diese Beziehung lautet: $hv = AR - BR^2$, wo R der Radius des eingebauten zweiwertigen fremden Ions ist. Die Konstanten A und B können mittels an Silberhalogenidmischkristallen ausgeführten Messungen ermittelt werden. Die Referenten teilen zahlreiche Versuchsdaten mit und stützen sich bei ihrer Deutung auf quantenmechanische Behelfe. Die Referenten führen einen neuen Begriff ein — den Begriff der inneren Bindung — was von Schottky so gewürdigt wird, dass er seine Meinung in einem besonderen Diskussionskapitel behandelt. Der neue Gedanke der Referenten besteht darin, dass das absorbierende Elektron in die äussere Elektronenhülle des eingebauten zweiwertigen Ions hinüberspringt. Der Vorgang ensteht infolge einer komplizierten räumlichen und polarisierenden Wechselwirkung zwischen dem zweiwertigen Fremdion und dem Gitter. Dieser Gedanke wird von Schottky durch eingehende kritische Erwägungen geprüft und als deren Resultat misst er den neuen Ergebnissen der Stasiw-Schule grosse Wichtigkeit bei.

4. G. Lautz: Über die technische Ausnützung der Thermokraft von Fastmetallen und Halbleitern (mit 12 Abbildungen).

Aus dem geschichtlichen Überblick erfahren wir, dass Altenkirch die Anwendung des Peltier-Effektes für Kühlungszwecke bereits 1911 theoretisch durchdachte. Es ist diesbezüglich interessant, dass Schlegel im Jahre 1933 auf Grund eigener Versuche, seine Anwendung für aussichtslos erklärte. Im Jahre 1948 nahm Justi mit positivem Erfolg dieses Problem wieder auf und schlug gemeinsam mit Schottky die Benützung von modernen Halbleitern vor.

Nachfolgend werden die modernen Theorien des Problemkreises und die Ergebnisse quantitativer Messungen dargelegt. Wichtig ist die Auswahl der benutzten thermoelektrischen Stoffe. In dieser Hinsicht war der bedeutendste Fortschritt die Beachtung der Anforderungen an moderne Halbleiter, u. zwar die Erhöhung der Ladungsträgerzahl in den Grundstoffen, d. h. der Einbau (Dotierung) von Donatoren und Akzeptoren. Die erhaltenen Resultate sind durch Tabellen veranschaulicht. Eine andere Art der Grundstoffverbesserung versucht, mittels Legieren, also nicht von der elektrischen, sondern von der Seite der Wärmeleitung her, den Effekt zu verbessern. Die so erhaltenen Ergebnisse werden ebenfalls durch Tabellen veranschaulicht. In experimenteller Hinsicht werden vor allem die Arbeiten von Joffe und seinen Mitarbeitern besprochen. Ausser zur Kühlung kann der Peltier-Effekt auch zu Heizzwecken und zur Temperaturstabilisierung benutzt werden. Zahlenmässige Daten werden in den Tabellen VI und VII mitgeteilt. Schliesslich werden als besondere Formen die Sonnenbatterien mit numerischen Angaben erwähnt. Zum Referat liefern Dahlberg, Birkholz und Schottky Ergänzungen.

5. J. Dosse: Stand der Entwicklung und der Anwendung von Transistoren (mit 19 Abbildungen). Auf dem Gebiete der Transistorenherstellung hat das Legierungsverfahren eine gewisse Vollendung erreicht. In der Diffusionsmethode steht jedoch der Technik ein noch vollständigeres Verfahren zur Verfügung. Die Spitzentransistoren sind bereits überholt, die gebräuchlichen Fromen werden durch Lichtbilder veranschaulicht. In der Richtung der höheren Frequenzen bilden die *pnip*-Transistoren einen grossen Fortschritt. Das sind solche Transistoren, bei denen zwischen der *n*- und *p*-Schicht sich eine Eigenleitungsschicht, eine sogenannte *i*-Schicht, befindet. Die thermischen Eigenschaften der Transistoren werden in Tabellen mit denen der Elektronenröhren verglichen. Daraus ergibt sich, dass bezüglich der Frequenz die Elektronenröhren vor den Transistoren stehen; die Rauschgrenzen sind einander gleich, während Wärmebeständigkeit und Festigkeitsverhältnisse bei den Transistoren besser ausfallen. Die Anwendungsgebiete der Transistoren nehmen ständig zu; es können mit ihnen bequeme Hörgeräte konstruiert werden. In der Nachrichtentechnik finden sie eine sich stürmisch erweiternde Anwendung und es ergeben sich

mit ihrer Hilfe stets neue und neue Schaltungsmöglichkeiten.

In der Diskussion weist **Welker** darauf hin, dass bei *GaAs*- und *InP*-Transistoren ganz grosse Elektronenbeweglichkeiten gefunden wurden, was neue Möglichkeiten eröffnet. **Hoffmann** macht die charakteristischen Daten der Schwerstromtransistoren bekannt.

Schottky gibt in einem Sonderreferat einen Überblick über die Speicherkapazität von Transistoreneinrichtungen und über ihre physikalischen Grundlagen.

6. W. **Schottky**: Zur Frage der rationalen Störstellenbezeichnung. Dieses Referat von **Schottky** hat für die ganze weitere Entwicklung der Halbleiterforschung eine grosse Bedeutung. Es handelt sich darin nicht nur um die Vereinheitlichung aller bisherigen Bezeichnungsarten und Benennungen, sondern auch um etwas inhaltlich Bedeutendes. Nach den kritischen Erwägungen über die in der Literatur benutzten Bezeichnungen werden an diese bestimmte minimale Anforderungen gestellt. Diese können etwa so zusammengefasst werden, dass die Bezeichnungen die chemische Qualität, die Mengen- und die elektrischen Verhältnisse derweise enthalten müssen, dass daraus die Gleichgewichtsbedingungen quantitativ entnommen werden können. Die diesbezüglichen Vorschläge sind tabellarisch mit den heute gebräuchlichen Bezeichnungen verglichen. Man kann wohl sagen, dass der Verfasser bestrebt ist, die üblichen Bezeichnungen nach Möglichkeit beizubehalten und versucht sie in die prinzipiell erwünschte Richtung weiterzuentwickeln.

Im Referat kommen weiterhin folgende Unterkapitel vor: Die Störstellen und die Gittermoleküle als Elemente der Störstellenstatistik. Die Bedeutung der unabhängigen Bestandteile für die Störstellenstatistik. Statistische chemische Potentiale der Störstellen und des Gittermoleküls in höherer Näherung.

Danach befasst sich **Schottky** mit der genaueren Charakterisierung der Störstellen, was z. B. bei isomeren Fällen nötig ist. Desgleichen macht er Vorschläge für die Bezeichnung der Aussen- und Innenbindung.

Unter dem letzten Punkt werden an einem konkreten Beispiel gezeigt, wie weit die vom Referenten gemachten Vorschläge für die Entwicklung der Bezeichnungen und Benennungen begründet sind. Er macht auf die Mängel der von **Kröger** und **Vink** in ihrem Buch benutzten Bezeichnungen aufmerksam und weist darauf hin, dass mit den vorgeschlagenen Bezeichnungen die physikalischen Zustände viel exakter beschrieben werden können.

7. M. **Schön**: Die Kinetik der Photoleitungs- und Phosphoreszenzprozesse (mit 5 Abbildungen).

Der Gegenstand dieses Referates ist der älteste auf dem Gebiete der Halbleiter, weshalb hier von der einheitlichen Deutung vieler Erscheinungen die Rede ist. Wer dieses Gebiet seit längerer Zeit kennt, sieht erstaunt, wieviele neue Begriffe sich im Verhältnis zu den einfachen und unklaren anfänglichen Vorstellungen ausgebildet haben. Gleichzeitig kann aber auch mit Beruhigung festgestellt werden, dass sich eine genügend einheitliche quantitative Theorie entwickelt hat. Es handelt sich dabei um folgende Begriffe: Aktivator, A; Haftstelle, H; Elektronenkonzentration, n; Haftstellenkonzentration, n_l; Energie der Elektronen bzw. der Defektelektronen an den Aktivator- und Fehlstellen, E_n und E_p. Mit diesen Begriffen können die Zahl der Elektronenübergänge in einfacher Weise angegeben und entsprechende Proportionalitätsfaktoren konstruiert werden. Mit den in der dargelegten Weise richtig konstruierten Begriffen können dann quantitative Zusammenhänge dargestellt werden, die das Fundament der Theorie bilden. Fernerhin kann man mit Hilfe der Grundgleichungen auf viele Fragen Antwort erhalten, die auch durch Versuche kontrolliert werden können. Solche Fragen sind z. B.: Die Abhängigkeit der Photoleitung und des Leuchtens von der Intensität des anregenden Lichtes und von der Temperatur. Die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse in den einzelnen Emissionsbanden der Phosphore von der Lichtintensität und der Temperatur. Das Abklingen und das Anklingen des Leuchtens und der Photoleitung bei konstanter und bei allmählich steigender Temperatur. Der Einfluss der langwelligen Belichtung auf die Photoleitung und auf das Leuchten (Ausleuchtung und Tilgung). Es ist dabei interessant, dass die beiden letzten Begriffe noch auf **Lenard** zurückgeführt werden können.

Der Referent hat die Grundgleichungen für eine lange Reihe von Spezialfällen gelöst, wodurch der innere physikalische Ablauf der Erscheinungen klar wird. Die Konstruktion des Quantenäquivalentes bzw. des Nutzbarkeitskoeffizienten aus den Grundbegriffen wird ebenfalls angegeben und bei den einzelnen Lösungen wird ersichtlich, in welche Formen die eingeführte Energie während der Vorgänge umgewandelt wird. Dass dabei zahlreiche Zusammenhänge auftreten, können wir aus der Tabelle 1 ersehen, wo die Abhängigkeit der freien Elektronen und der Nutzbarkeitskoeffizienten von der Zahl der Aktivator- und Haftstellen unter verschiedenen Bedingungen angegeben ist. Der Referent behandelt in einfachen Fällen das Vorhandensein von mehreren Aktiva-

toren. Er errechnet explizite Ausdrücke für das Anklingen und Abklingen der elektrischen Leitung und des Leuchtens; desgleichen werden auch für die Thermolumineszenz explizite Ausdrücke angegeben. SCHOTTKY fügt dem Referat tiefgreifende und ergänzende Bemerkungen zu.

Anschliessend folgen einige Seiten hindurch Ergänzungen und Berichtigungen zum III. Band.

8. Der IV. Band der Halbleiterprobleme ist gewissermassen auch die Beendigung des in vier Bänden geplanten Unternehmens von grosser Tragweite. Es ist daher sehr erfreulich und nützlich, dass hier unter dem Titel: »Systematische Themengruppierung auf dem Halbleitergebiet« alle behandelten Probleme nach Besprechungsstellen, Schlagwörtern, Bänden und Seiten angegeben sind. Diese Ergänzung erleichtert die Benützung der vier Bände beträchtlich und gibt uns gleichzeitig einen guten Überblick über den ganzen Stoff.

Wir glauben, dass dieses Werk die Festkörperphysik mit grossen Schritten vorwärts bringen wird und dass es auch in internationaler Beziehung für Jahrzehnte als Wegweiser für die Forschung dienen wird.

Das ganze Werk ist von SCHOTTKYS umfassendem und scharfem Geiste durchdrungen. Man kann einerseits diese seltene Fähigkeit, ein Fachgebiet in dem Masse zu beherrschen und andererseits den experimentellen und theoretischen Scharfsinn, mit dem die Teilfragen konstruktiv in das Ganze eingebaut werden, nicht ohne Bewunderung betrachten.

ZOLTÁN GYULAI

Halbleiter und Phosphore. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1958, VIII + 684 pages, DM 68.

The International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP) organized in Garmisch-Partenkirchen, Federal Republic of Germany, at the end of August 1956 an international colloquium on semiconductors and phosphors.

The papers presented at this colloquium have appeared in 1958, in the edition of F. Vieweg, making up a book of almost 700 pages. The 99 papers fall in two categories: The papers in the first part are of general character aiming at giving a summary of the latest developments in selected topics, the rest are short original communications. The progress in this field can be measured by the comparison of this volume with the summarized proceedings of the Amsterdam conference, held two years previously. The Amsterdam congress did not deal specifically with phosphors, the papers dealing with semiconductors proper occupy about the same printed space as in this congress. A closer inspection, however, reveals the important difference: in the Amsterdam congress the experimental facts were predominant, here the emphasis is shifted towards the theoretical consolidation of the recent advances, with the purpose of reaching conclusions generally valid in solid state physics.

I assume that the reader of this review does not ask for a complete critical assessment of all the hundred papers presented. The task of the reviewer should rather consist in drawing the attention — relying entirely on his personal taste and valuation — to some papers, which seem to him of a sufficiently general interest to the wider public.

The first paper is written by E. BILLIG and deals with crystal growing and crystal imperfections. It summarizes the most recent developments in the experimental determination of grain boundaries and dislocations. It was a fortunate choice to put this paper first, for it is really a must for everybody. The following summaries from F. A. KRÖGER and H. J. VINK, resp. N. RIEHL are very similar: both try to derive the formation and equilibrium concentration of lattice defects from the macroscopic mass action law. Very important results have been obtained in this way, nevertheless the concept is of limited applicability.

The paper of P. T. LANDSBERG satisfies a long-felt need, by its treatment of the statistical properties of non-ideal semiconductors. The reviewer would like to see our young research workers peruse this article very carefully before — or perhaps instead of — engaging themselves in fabrications of term schemes or macroscopic kinetic equations.

The next paper from P. BRAUER deals with impurities in ionic crystals, that from J. BARDEEN with the surface states of valence crystals, the relevant measurements and their theoretical implications. The papers of H. Y. FAN and K. LARK-HOROVITZ, resp. of W. HANLE deal with the effect of high energy bombardment on the properties of semiconductors, resp. phosphors.

G. A. **Busch** summarizes the experimental and theoretical investigations on the magnetic susceptibility of semiconductors, showing that this kind of measurement is capable of furnishing some very fundamental data.

The study of C. **Herring** occupying 50 pages deals with the thermal properties of crystals, with the object of drawing definite conclusions with regard to the phonon gas. This field is among the most difficult in solid state physics, the author's treatment therefore — relying only on elementary mathematics and almost evident physical reasoning — is very highly commendable.

T. S. **Moss** treats the photoelectromagnetic and the magnetic barrier layer phenomena, O. **Madelung** summarizes theoretically the thermoelectric and thermomagnetic effects.

These summaries are both appropriate and timely, for the first theoretical explanations were faulty in both cases. R. W. **Keyes** treats the effect of elastic strains on the transport coefficients, taking into consideration the change of the electron band structure with the applied stress. We should like to draw attention also to W. **Franz**'s paper dealing with the effect of high electric fields: impact ionization and **Zener** tunnelling.

Next come the general papers on phosphors. H. A. **Klasens** writes mainly on ground of his own researches about electroluminescent sulphides embedded in an insulating matrix, S. T. **Henderson** summarizes the recent progress in nonsulphide phosphors, emphasizing the lack of thorough work, as compared with the sulphides. W. P. **Kallmann** and coworkers, resp. W. **Hoogenstraaten** deal with the energy transfer, in liquid organic, resp. in crystalline anorganic phosphors. The paper of M. **Fock** summarizes recent Soviet work about the effect of killers in ZnS phosphors. In the opinion of the reviewer, the comparatively smaller emphasis on phosphors is due to the fact that a similar congress was held in Paris only three months previously.

The newer trends in present day research are represented by the short communications. Let us see first which materials were selected for study. In decreasing importance these are:

1. Valency crystals (almost exclusively Ge and Si, but also GeSi alloys and SiC).
2. III—V intermetallic binary alloys.
3. II—VI intermetallic binary alloys.
4. Ternary and quaternary alloys.

It looks as if the theoretical interest centered only around the first (and to a much lesser degree around the second and third) group, while the eventual practical uses motivate studies also in the fourth group. This, however, is almost self-evident: the solids in the first group are the most amenable to theoretical treatment and can be prepared with the greatest purity and reproducibility.

The two years which have passed between the Amsterdam and Garmisch congresses, have witnessed a rapid advance also in the experimental technique. Those new effects (e. g. cyclotron resonance, magnetic susceptibility, photoelectromagnetic effect) which were first reported at the Amsterdam congress, seem nowadays firmly established, nevertheless the effects, which can be studied more easily (and which most probably are less adapted to theoretical treatment) are still resorted to to a remarkably great degree.

As regards the practical applications of semiconductors, the congress proceedings clearly show, that the use of semiconductors in electronics and electrotechnics is already so firmly established, that investigations in these respects do not belong to physics any more, one must look for them in the relevant technical journals. Besides these, already firmly established uses, the research reports clearly indicate that serious efforts are made to use *p—n* junctions as nuclear detectors. Similarly the great interest in thermoelectric and thermomagnetic phenomena, both theoretical and experimental, is a sure sign that some substantial practical advance is imminent in the refrigeration with Peltier-heat or possibly in the direct conversion of solar radiation heat into electrical energy by means of thermocouples. It strikes the reviewer as very curious, that not a single paper was presented on solar batteries operating on the barrier layer photocell principle.

This nice and clearly printed but perhaps a little too costly (DM 68. —) book is indispensable to anybody doing original research in these fields. A further asset of this book is the great wealth of references, which accompany each summarizing report making them very useful for the serious beginner too. One may perhaps argue about the omission of the accompanying discussions, but of course it would have led to a further increase in volume. The book contains articles from ten countries, from all parts of the world. One cannot feel too happy about the total lack of any Hungarian contribution.

Elemér Nagy

G. Hertz, Lehrbuch der Kernphysik, Band I. Experimentelle Verfahren. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1958. 227 Seiten

Bücher, die die praktizierenden Ingenieure und Physiker mit den Grundlagen der Kernphysik und Kerntechnik in verständlicher und dennoch ganz präziser Weise vertraut machen, sind für die Verbreitung der kernphysikalischen Methoden in weiten Kreisen sehr nützlich. Nach einem solchen Ziel strebend hat sich eine kleinere Gruppe von Wissenschaftlern in der Deutschen Demokratischen Republik, unter der Führung des Nobel- und Stalin-Preisträgers, G. Hertz, zur Verfassung eines dreibändigen kernphysikalischen Lehrbuches entschlossen. Der erste Band dieses Werkes erschien erst unlängst und erfreut sich schon jetzt einer grossen Popularität.

Dieser erste Band befasst sich mit den Experimentalmethoden der Kernphysik, darunter besonders eingehend mit den Messmethoden. Die Verfasser behandeln darin die Teilchenbeschleunigungseinrichtungen und widmen innerhalb dieses Problemkreises eine besondere Aufmerksamkeit den Teilchenbeschleunigern von grosser Energie.

In dem zweiten Band, der in Kürze erscheinen soll, wird die Physik der Atomkerne besprochen, mit der Zielsetzung, die Theorie der Atomkerne in verhältnismässig eingehender Form vorzulegen. Die Verfasser sehen dieses Vorhaben dadurch begründet, dass die bei den Kernprozessen benutzten Begriffe und Gesetzmässigkeiten ohne theoretische Kenntnisse nicht verstanden werden können. Selbstverständlich beabsichtigen diese geplanten sich mit den theoretischen Fragen befassenden Absätze keineswegs die Lehrbücher der theoretischen Atomkernphysik zu ersetzen. Zahlreiche kernphysikalische Angaben, Tabellen und Nomogramme werden das Lehrbuch vollständiger und praktischer gestalten.

Im dritten Band beabsichtigen die Verfasser, die heutigen Kenntnisse über angewandte Kernphysik, Reaktoren, Isotopentrennung und Verwendung der stabilen bzw. radioaktiven Isotopen mitzuteilen. Endlich sollen die über den Strahlungsschutz und die Frage der Dosimetrie geschriebenen Abschnitte das Werk noch nützlicher machen.

Den einleitenden Teil des erschienenen ersten Bandes hat G. Hertz geschrieben. Wir finden darin eine gedrängte aber trotzdem leicht verständliche Zusammenfassung über den atomaren Aufbau der Materie und über die Grundeigenschaften der Atomkerne.

Der erste Band gliedert sich in drei Teile. Der erste Teil behandelt die Methoden, mit denen die Grundgrössen der Atomkerne bestimmt werden können; der zweite die Fragen der Kernstrahlungsmessung und der dritte die Einrichtungen zur Teilchenbeschleunigung.

In den beiden ersten Kapiteln des ersten Teiles lesen wir aus der Feder J. Schintlmeisters über die Methoden, die für die Untersuchung der elektrischen Ladung und der räumlichen Ausdehnung von Atomkernen dienen. In Anbetracht dessen, dass die Verfasser später auch die Physik der Kernwechselwirkungen von grosser Energie und deren Untersuchungsmethoden besprechen wollen, wäre es zweckmässiger gewesen, bei den Methoden, mit denen die räumliche Ausdehnung der Kerne geprüft werden, die Verwendungsmöglichkeiten der Teilchen von extrem grosser Energie ebenfalls zu erwähnen.

Über die Methoden zur Massenbestimmung von Atomkernen und damit zusammenhängend über die modernen Massenspektrographen hat F. Bernhard ein sehr inhaltsreiches Kapitel geschrieben, wobei auch der Massenspektrograph der Deutschen Akademie der Wissenschaften vorgeführt wird. F. Bernhard behandelt verhältnismässig neigehend und trotzdem in einfacher Form die ionoptischen Probleme der Massenspektrographen und gibt eine ausgezeichnete Zusammenfassung über die physikalischen Grundprobleme der Massenspektrometer.

A. Lösche legt eine wertvolle Zusammenfassung über die Bestimmungsmethoden des Impulsmomentes der Atomkerne vor. Neben der Bekanntmachung der klassischen Methoden legt er grosses Gewicht auch auf die Beschreibung der modernen Methoden (Kernresonanz, Quadrupolresonanz), was selbstverständlich erscheint, wenn wir in Betracht ziehen, dass A. Lösche ein ausgezeichneter Kenner des Anwendungsgebietes der Resonanzmethoden ist.

Im zweiten Teil werden die Messmethoden der Kernstrahlung von C. F. Weiss und W. W. Hartmann dargelegt. Der Aufbau dieses Teiles ist nicht genügend einheitlich. Im ersten Kapitel werden wir mit der durch die Kernstrahlungen verursachten Ionisation bekanntgemacht, ohne dass wir über die Fragen der Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie vorher etwas gelesen hätten. Es wäre wohl besser gewesen, den die Messung der Kernstrahlungen behandelnden Teil mit einem in gedrängter aber leicht verständlicher Form verfassten Kapitel über die Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie einzuleiten. Desgleichen wäre es angebrachter, die über die Ionisationskammern geschriebene klassische Besprechung mit dem die Ionisationskammer erörternden Teil im W. **Hartmanns** Kapitel zusammenzuziehen. Übrigens geben die von W. **Hartmann** verfassten Kapitel über die modernen Messmethoden der Kernstrahlung eine gute Zusammenfassung. Vielleicht wäre es aber doch richtiger gewesen, die die statistische Auswertung der Messergebnisse betreffenden kurzen Abschnitte etwas ausführlicher auszuarbeiten, da die statistische Aufarbeitung der Messergebnisse mit der Messung der Kernstrahlungen in engster Verbindung steht. Obwohl, natürlich, die Hand des Verfassers durch das beschränkte Volumen gebunden war, wäre es vielleicht doch besser gewesen, die ausgezeichnete Erörterung der elektronischen Einrichtungen, die zur Messung der Kernstrahlung dienen, zu erweitern und gleichzeitig die kurze Zusammenfassung über die kernspektroskopischen Methoden (Alfa-, Beta-, Gammaspektroskopie) im geplanten zweiten Band eingehender darzulegen.

Der dritte Teil über die Teilchenbeschleuniger stammt von A. **Eckhardt**. Nach einer verhältnismässig kurzen Besprechung der Teilchenbeschleuniger, die zu kernphysikalischen Untersuchungen mit kleiner Energie benutzt werden, können wir eine über moderne, zur Herstellung von Teilchen mit grosser Energie dienende Beschleuniger (Synchro-Cyclotron, Synchro-Phasotron) geschriebene, gedrängte Darlegung lesen. Da in den meisten volksdemokratischen Ländern die kernphysikalische Forschung sich überwiegend auf die Gebiete der niederen Energie konzentriert, wäre es nicht überflüssig gewesen, sich auch mit den Teilchenbeschleunigern von niederer Energie eingehender zu befassen.

Der erste Band des Lehrbuches der Kernphysik erfüllt die Rolle, die ihm die Verfasser zudachten. Es kann als ein leicht lesbares, inhaltsvolles Lehrbuch angesehen werden, das sowohl die Kernphysiker als auch die Fachmänner, die die kernphysikalischen Methoden auf anderen Gebieten anwenden, mit Nutzen studieren können.

Lénárd Pál

Contemporary Physics, A Journal of Interpretation and Review. Taylo & Francis Ltd, London.

Taylor & Francis Ltd, London, have started a new journal, which is to appear six times a year. This journal intends publishing review articles on various aspects of physics on a standard suitable for teachers in schools and technical colleges, for scientists in industry and fields other than physics and others striving to keep in touch with modern developments in physics. The journal will contain articles giving descriptive surveys of advances in physics, relatively elementary interpretations of theoretical subjects as well as papers on the historical, philosophical and educational aspects of physics.

The first number of this journal contains after the foreword of Sir C. **Hinshelwood** review articles on molecular beams by Professor O. R. **Frisch**, on nuclear structure, by Dr. R. J. **Blin-Stoyle**, a historical review on **Alexander von Humboldt**'s work and a report on the international organization of geophysical research by Dr. C. **Kellner**. Further articles are concerning the alternating current experiments useful in teaching, by E. V. **Beck**, the skidding friction, by Miss **Barbara** E. **Sabey** and the atomic light sources by Dr. E. J. **Willson** and J. D. H. **Hughes**.

It is hoped that this new publication will help the non-expert to find his way in the ever growing jungle of physics of today.

T. A. Hoffmann

ON THE SIZE DISTRIBUTION OF STARS OBSERVED IN NUCLEAR EMULSIONS*

By

G. Bozóki and Éva Gombosi

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, COSMIC RAY LABORATORY, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 15. IX. 1959)

According to measurements reported by several authors, the frequency distribution of stars produced in nuclear emulsions by cosmic radiation represented in terms of the number of their gray and black prongs yields a curve consisting of two straight lines which intersect at a prong number *N* about 7,5. Upon analysing the results of measurements on cosmic radiation and comparing them with those obtained in high-energy accelerator experiments, it is found that the above basic feature of the frequency curve is mainly the consequence of the energy spectrum of the primary particles generating these stars.

1. Introduction

It has been found by several authors [1—6] when studying the stars produced by cosmic radiation in nuclear plates that their frequency distribution plotted versus the number of black and gray prongs ($i \geqslant 1{,}4\ i_{\min}$) in a semi-logarithmical coordinate system (the abscissa is the number of prongs N given on a linear scale and the ordinate is the frequency n on a logarithmic scale) was obtained as a curve consisting of two straight lines with different slopes intersecting at N 7,5 (Fig. 1).

2. Investigation of stars produced by cosmic ray particles

The experiments of the above authors, carried out at sea level, at mountain altitudes and in balloon flights, with or without absorbers and at various geomagnetic latitudes yielded always the same characteristical plot consisting of two approximately straight lines.

According to George and Jason [1], N. Page [2] and Birnbaum et al. [3] the break in the frequency curve is due primarily to the composition of the emulsion. They assume the events producing many prongs to be generated by collisions with the heavy nuclei (Ag, Br) of the emulsion and those with few prongs by collisions with light nuclei (C,O,N). The break in the curve is attributed to an intermediate range of N, where there is the same probability for both types of collision to occur.*

---

* This paper was presented at the Cosmic Ray Meeting, Bucharest, May, 1959.

On the other hand, **Teucher** [4] suggests that by considering only stars produced by high-energy nucleons (which contribute to maintain the nucleonic cascades developed in the atmosphere), the size frequency curve would become uniform and further that the break is due to the presence of low energy nucleons so that at higher altitudes richer in high-energy nucleons, the break would become less pronounced.

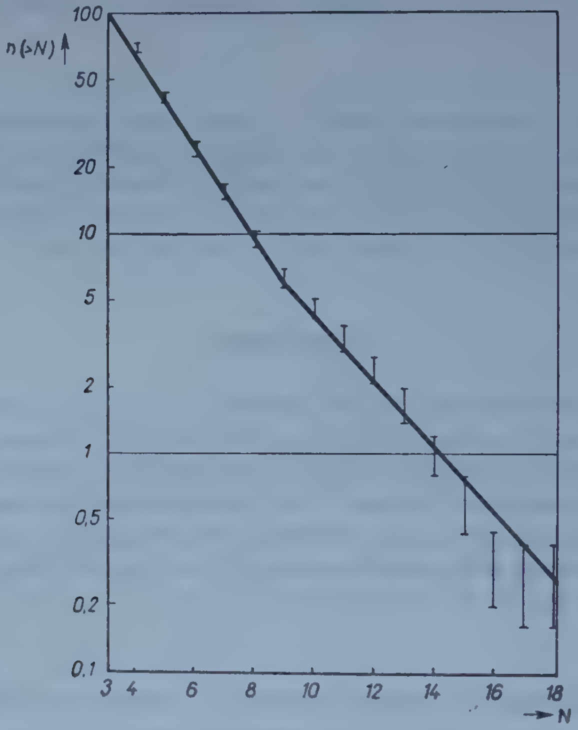


Fig. 1. An example of the integral size distribution (obtained by **George** and **Jason** [1]) in emulsion plates irradiated by cosmic rays

It has to be noted that neither the authors of ref. [1] nor those of ref. [2] exclude the possibility of the energy spectrum of star-producing particles to be responsible in some way for the characteristical shape of the frequency distribution curve. Up to the present no uniform theory has been accepted in this respect.

Now, if the assumption that the break in the curve is caused by the energy spectrum of star-producing particles is true, we have to expect the following :

---

* This problem was studied also by **Heitler** and **Jánossy**, Proc. Phys. Soc. **A62**, 669, 1949.

1. Since the energy spectrum of cosmic ray particles contains increasingly more high energy particles with increasing altitude, the size frequency curve has to be of a different shape for various altitudes.

2. By adding up the ordinates of star size frequency distribution curves plotted for events produced by mono-energetic beams in such a way that the energy distribution of cosmic ray particles is taken into account, the curves thus obtained ought to be similar in shape to the distribution curves for the cosmic radiation [7] and this shape is expected to vary with the altitude.

Prompted by the above considerations we assembled the frequency distribution data reported in the literature and calculated (where not given) the slopes (a_1 and a_2) of the straight lines, representing the distributions, as well as the location of the break. The results in terms of altitude are shown in Table I.

Table I

	Altitude in g/cm²	The slope of straight lines		Place of intersection	Number of stars analysed by the cited authors	Reference
		a_1	a_2			
Balloon experiments	13	0.286 ± 0.012	0.199 ± 0.016	6.2	~800*	(3)
	13	0.286 ± 0.055	0.188 ± 0.046	7.5	**	(3)
	15	0.301 ± 0.044	0.195 ± 0.017	6.9	**	(3)
	22	0.327 ± 0.018	0.197 ± 0.010	7.3	~2 440*	(3)
	50	0.267 ± 0.004	0.213 ± 0.005	8.0	15 300	(5)
	56.7	0.388 ± 0.017	0.176 ± 0.017	7.8	5 448	(4)
	300	0.412 ± 0.079	0.248 ± 0.059	8	190	(3)
Mountain experiments	680	0.48	0.33	8.9	1 930	(1)
	680	0.521	0.331	6.3	2 450	(2)
	680	0.365 ± 0.085	0.280 ± 0.010	8.2	4 923	(3)
	680	0.499 ± 0.006	0.274 ± 0.008	7.2	6 356	(4)
Measurements at sea level	1030	0.48	0.33	8.8	102	(1)
	1050	0.604 ± 0.037	0.310 ± 0.010	8.3	286	(4)

* Only the size distributions were given.
** No data were given.

It is seen from the Table that with increasing altitude the slopes of both straight lines are decreasing and the location of the break is shifted to lower prong numbers. In order to see whether this decrease can be considered significant, correlation calculations were carried out with the assumption of a relation between the slopes of the straight lines and the atmospheric depth (h measured in g. cm^{-2}) expressed as

$$a_1 = \alpha_1 \log h + \beta_1 \quad \text{and} \quad a_2 = \alpha_2 \log h + \beta_2 . \tag{1}$$

As a result of these calculations the correlation coefficients were found to be

$$r_1 = 0{,}943 \pm 0{,}026 \quad \text{and} \quad r_2 = 0{,}987 \pm 0{,}025 \tag{2}$$

which show the *relation to be significant.**

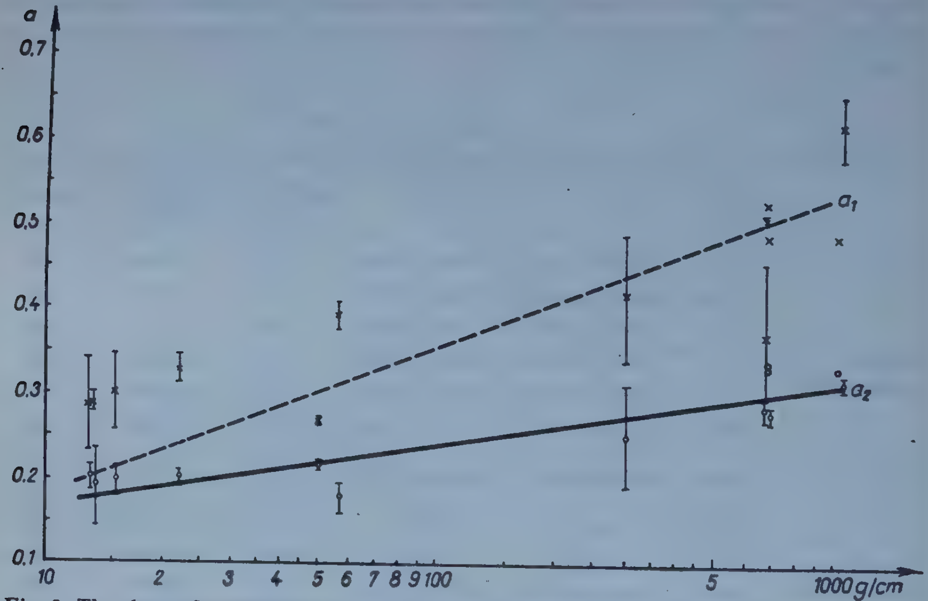


Fig. 2. The slope of straight lines approximating the experimental data at different heights. The dotted line shows the variation of a_1 and the full line shows the variation of a_2 with the atmospheric depth

The experimental points in Fig. 2 were approximated by the "optimum straight lines" obtained from equ. (1) by means of correlation calculations which led to the following values:

$$\alpha_1 = 0{,}172 \pm 0{,}014, \qquad \alpha_2 = 0{,}069 \pm 0{,}010,$$
$$\beta_1 = 0{,}009 \pm 0{,}031, \qquad \beta_2 = 0{,}100 \pm 0{,}025. \tag{3}$$

---

* The fluctuation in the experimental data may be due, in addition to statistical fluctuations, to the fact that the measurements were performed at different geomagnetic latitudes and that different types of nuclear emulsions were used.

3. Study of stars produced by mono-energetic proton beams

Investigations of the size distribution of stars generated by accelerators led to the results predicted by the above considerations. The distribution curves plotted against the number of prongs for 0,4 BeV (total number of stars 382), 0,6 BeV (450 stars), 1 BeV (380 stars) [8], 2,2 BeV (310 stars) [7], 3 BeV (100 stars) 4 and 6,2 BeV (only the normalized size distribution was published) [9], and 9 BeV* proton energies are shown in Fig. 3.

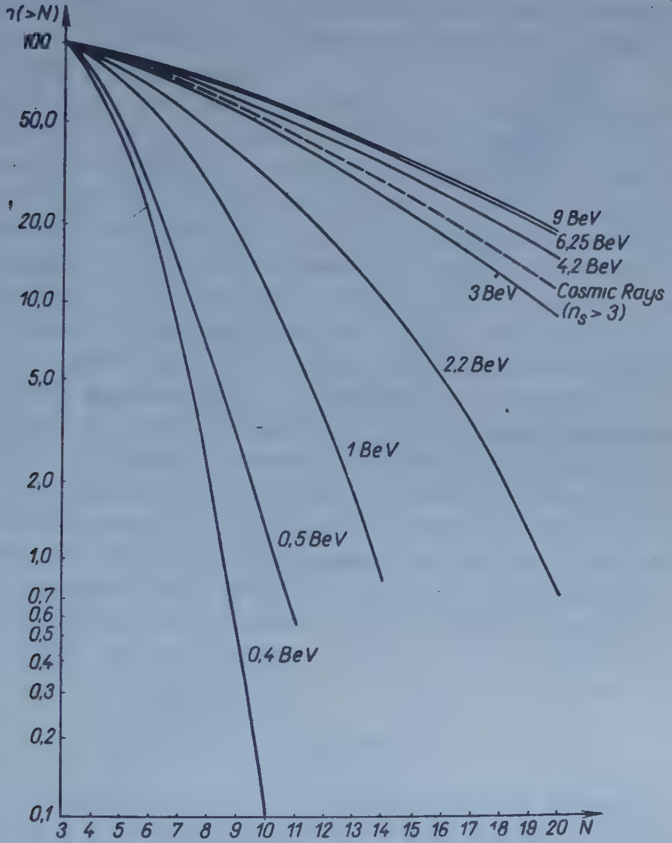


Fig. 3. Integral size distributions obtained with accelerated protons having different energies. The dotted line refers to stars with more than 3 shower particles, and caused by cosmic ray particles with an energy of about 9 BeV

* Data for 9 BeV energy particles were placed at our disposal partly by the Dubna Laboratory (273 stars), partly obtained in our Budapest Laboratory (542 stars) by scanning the plates received from Dubna.

It is seen that the curves are quite different in shape from those obtained for stars produced by cosmic radiation. They are continuous lines, the shape of which becomes virtually identical for energies about 9 BeV. (The composition of the emulsion was the same in all cases except that the nuclear emulsion used with the Dubna accelerator was NIKFI-R of a composition somewhat different from that of the ILFORD G—5 emulsion.)

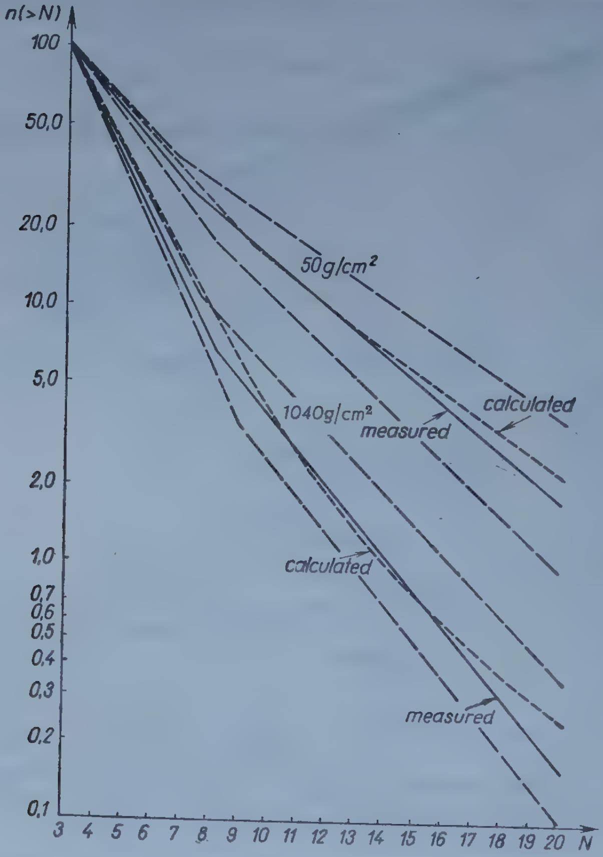


Fig. 4. Integral size distribution at height 50 g/cm² and 1040 g/cm². The full lines are the results of experiments with cosmic rays, and the dotted lines are calculated from results obtained by accelerators taking into account the energy spectrum of primary cosmic ray particles. (The dashed lines indicate the mean statistical error of the integral size distributions.)

In Fig. 4 we have plotted the frequency distribution curves as expected for experiments at two altitudes (50 and 1040 g/cm²), where the primary energy spectrum is known [10] by using the optimum straight lines as given in Fig. 2. In this figure we have also shown the curves calculated from results obtained with the accelerator and from the energy spectrum measured at the corresponding altitude.

It is seen that both the experimental and the expected curves are shifted in the same direction with increasing altitude and that within the experimental error they are of the same shape. A better agreement could not be expected since graphs plotted from the accelerator data were calculated only by summing up with respect to a finite number of points, instead of integrating over the whole energy range.

Now, if the break in the frequency curve is caused by the energy spectrum (more precisely by its part below 9 BeV) of the nucleons, then the frequency distribution curve plotted for cosmic radiation events involving energies about or above 9 BeV is expected to have no break and since the frequency curves obtained in accelerator experiments for energies about 9 BeV virtually remain unchanged, the frequency curve for cosmic radiation has to be similar in shape to that obtained for accelerators for the same range of energies, about 9 BeV. Therefore we have selected for analysis the events recorded by CAMERINI and coworkers [5], TEUCHER [4] and ROEDERER [6] (total number of stars is 1052) together with the events (total number of stars is 163) found in our Budapest Laboratory on the nuclear photoplates exposed at the 1955 Po-Valley Expedition,* which contained, in addition to prongs with ionization higher than 1,4 times the minimum, at least four tracks with ionization $i_s \leqslant 1{,}4\ i_{min}$, that is events involving supposedly primary energies about or above 9 BeV. The corresponding graphs are shown in Fig. 3.

It is seen from the Figure that the frequency distribution curves both for accelerator experiments and for cosmic radiation measurements are of the theoretically predicted shape.

4. Discussion

An interpretation of the results obtained with mono-energetic beams may be given by considering the nucleon-pion cascade within the nucleus. However, since as far as we know, no model accounting for all possible elementary interactions has been developed yet for this range of energies, only very rough phenomenological conclusions can be drawn.

At the low-energy end of the range under consideration (0,4 BeV) the incident proton rapidly loses its energy in successive collisions in the nucleus and this energy serves for exciting the nucleus on the one hand and ejecting particle groups and δ-nucleons on the other hand. (In the differential distribution to be seen in Fig. 5a the maximum is found to be at the low values of N for an energy of 0,4 BeV.)

* Data not yet published

With increasing energy of the primary particle the cross section for meson production (the inelastic scattering cross section) rapidly increases and more mesons are generated. They are mostly produced in the first act of collision and owing to their rather low energies, they are partly reabsorbed by the nucleus, contributing thus to its excitation energy, partly even if the mesons leave the nucleus, gray and black tracks, similar to those of evaporation particles and δ-nucleons, are produced by their passage in the emulsion and consequently an increase in the number of prongs of the star can be observed. On the other hand, with increasing primary energy more and more energy will be available for particle ejection and since on the average the energies of the ejected particles are only slightly increasing with higher primary energies [5] the average number of evaporation particles and δ-nucleons also

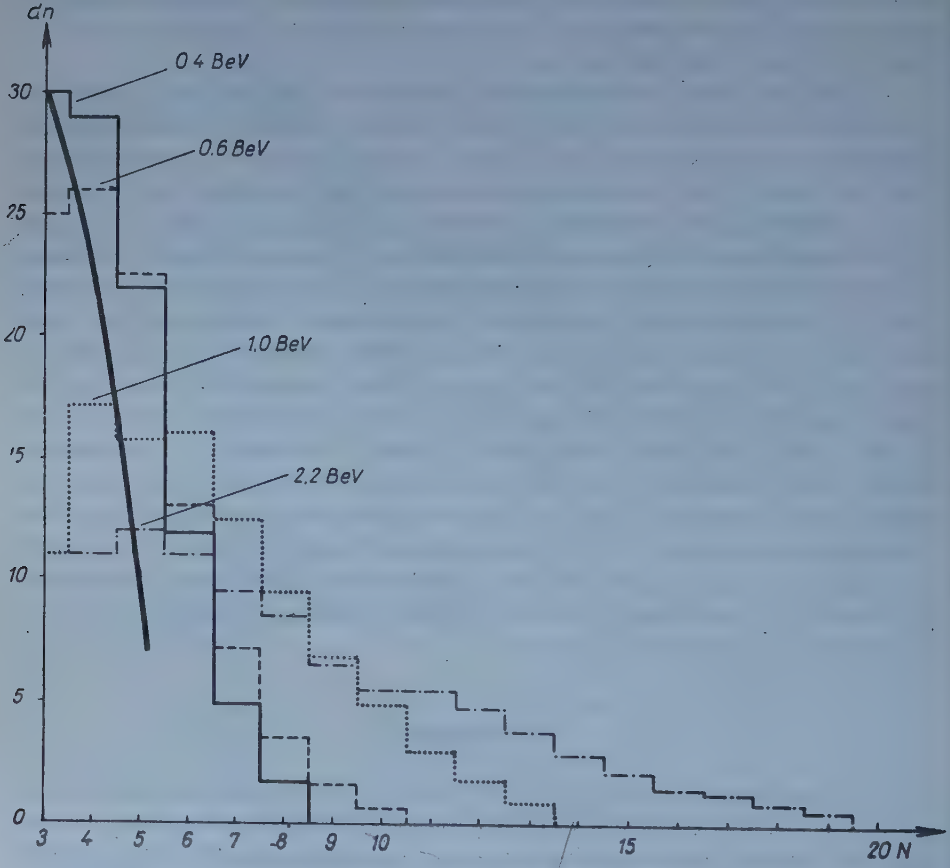


Fig. 5a. Differential size distributions built up from stars produced by primary particles accelerated up to different energies

increases. (The maximum in the differential distribution curves shifts towards higher values of N as the primary energy increases.)

Now, if the primary energy continues to increase, the nucleonic cascade which at low energies extends over almost the entire volume of the nucleus, becomes more and more contracted and finally takes the form of a funnel. During this process the average number of evaporation particles and nucleons slightly decreases as the contraction proceeds, to reach eventually a limiting value. This approximately constant value is determined according to Heitler and Terreaux [11] by the average number of the ejected nucleons, the surface energy of the funnel and the friction on the funnel wall.

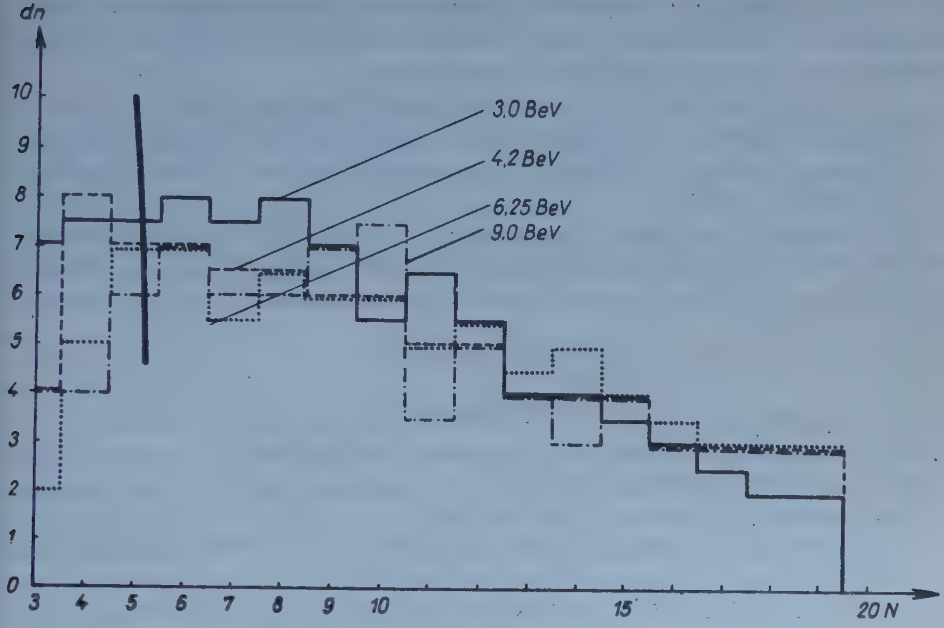


Fig. 5b. Differential size distributions built up from stars produced by primary particles accelerated up to different energies

As can be seen from Fig. 5b the shape of the distribution curve varies rather slowly with energies above 4 BeV. This may be attributed to the compensating effect of the fact that each stage of the cascade may considerably contribute to π-meson production, that is with increasing energy increasingly more π-mesons are produced inclusive the number of π-mesons of relatively low energies.

It follows from the above considerations that for the full understanding of the experimental results in this energy range, the development of a comprehensive model which takes into account the possible π-N interactions too would be very helpful.

5. Conclusions

The results of our investigations may be summarized as follows:

a) If we add up the ordinates of curves obtained for the star size distributions in accelerator experiments in such a way that the energy distribution of cosmic ray particles is taken into account, the curves thus obtained will be similar to the distribution curves for cosmic radiation.

b) The variation with altitude is the same for both the above distributions.

c) By selecting from cosmic radiation stars only the high-energy ones, the break in the frequency curve disappears and the distribution becomes similar to that found in accelerator experiments.

From the above results it seems acceptable that the break in the curve for the size distribution of stars produced by cosmic radiation is due primarily to the energy spectrum of the generating particles and not to the composition of the nuclear emulsion.

The authors are greatly indebted to Dr. E. Fenyves for his constant interest in this work and for many helpful and stimulating discussions. We also would like to express our appreciation to the scanning staff of our Laboratory.

REFERENCES

1. E. P. George and A. C. Jason, Proc. Phys. Soc., *A*62, 243, 1949.
2. N. Page, Proc. Phys. Soc., *A*63, 250, 1950.
3. M. Birnbaum, M. M. Shapiro, B. Steller and F. W. O'Dell, Phys. Rev., **86**, 86, 1952.
4. M. Teucher, Zs. Naturforsch., **8***a*, 127, 1953.
5. U. Camerini, J. H. Davies, D. H. Perkins, G. Yekuteli, P. H. Fowler, C. Franzinetti, W. H. Lock and H. Muirhead, Phil. Mag., **42**, 1241, 1951.
6. J. G. Roederer, Zs. Naturforsch., **7***a*, 765, 1952.
7. J. Lory, C. Lefort and S. Desprez-Rebaud, Compt. R., **247**, 1185, 1958.
8. W. O. Lock and P. V. March, Proc. Roy. Soc., *A***230**, 222, 1955.
9. J. Lannuti, G. Goldhaber and S. J. Goldsach, Phys. Rev., **98**, 258, 1955.
10. W. Heisenberg, Kosmische Strahlung, Verl. Springer, Berlin—Heidelberg—Göttingen, 1953. pp. 90, 384.
11. W. Heitler and C. Terreaux, Proc. Phys. Soc., *A*66, 629, 1953.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ПО ЧИСЛУ ВЕТВЕЙ ЗВЕЗД, НАБЛЮДАЕМЫХ В ФОТОЭМУЛЬСИЯХ

Г. БОЗОКИ и Е. ГОМБОШИ

Резюме

Распространенность по числу ветвей звезд, генерированных космическим излучением, по измерениям нескольких авторов может быть апроксимирована кривой, состоящей из двух прямолинейных отрезков, которые пересекаются вблизи точки $N = 7{,}5$. На основании результатов измерений, проведенных с космическим излучением и ускорителями, удалось определить, что характерный вид частотной кривой вызывается энергетическим спектром первичных частиц, создающих звезды.

A HYDROMAGNETIC DISCUSSION OF THE MERIDIONAL DRIFT OF THE SUNSPOTS

By

I. K. Csada

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, THE UNIVERSITY, SZEGED

(Presented by K. F. Novobátzky. — Received 30. IX. 1959)

The meridional drift of the sunspots studied statistically by J. Tuominen will be discussed by means of a hydromagnetic model. The earlier assumptions concerning the structure of the solar magnetic field are used and the motions of the hydromagnetic waves along the lines of force of a superposed dipole and octupole considered. A value of $h = 0{,}3$ is found for the ratio of the moment of the octupole to that of the dipole field, which is in good agreement with the previous results. Furthermore, certain heliographic latitudes ($B = \pm 16°$) are found which divide motions towards the equator and towards the poles, thus a theoretical explanation of Tuominen's results is possible.

1. Introduction

The theory of solar rotation shows that there should be meridional circulations in the sun. At the surface motion is directed from the poles towards the equator and in the interior from the equator towards the poles. The velocity is found to be only 10 cm/sec i. e. far too small for direct observation. Available procedures seem to be statistical studies of the meridional motion of the long-lived spots. An investigation of this type, made by J. Tuominen [1], leads to divergent drifts starting from a certain heliographic latitude ($B = \pm 16°$) on each hemisphere. This result does not provide evidence for the meridional circulation required theoretically and we must conclude that the drift of the long-lived spots cannot be considered as showing the meridional circulations.

In Alfvén's theory [2] sunspots are considered as produced by hydromagnetic waves travelling along the lines of force of the sun's general magnetic field. The waves which are generated simultaneously in the center spread along various lines of force and reach the surface at subsequent times. If the solar magnetic field is represented by a dipole a drift directed throughout from the poles towards the equator is obtained. This does not agree with the observations.

In first approximation, for a star like the sun, the theory of rotating magnetic stars leads to an octupole field as the lowest-order of pole-type field [3]. Mathematical difficulties do not permit to extend the theory to higher order terms. Therefore the results so far obtained by the theory were compared with observations. The first discussion on these lines was a statistical evaluation of **Babkock**'s magnetograms [4]. The external field was defined as a space and time average of the magnetic fluctuations and represented by two-term potential functions as superpositions of a dipole and an octupole field. This first discussion did not prove the theory. However, the octupole appeared as the dominant term. The following final conclusion could be drawn: the octupole potential must not be omitted in any hydromagnetic discussion of the solar phenomena.

In the present paper this conclusion is accepted and the meridional drift of the long-lived sunspot groups will be discussed according to **Alfvén**'s theory. A two-term potential function for the external field will be introduced and its characteristics directly deduced from the observations.

2. Explanation of the meridional drift of the long-lived sunspot groups

Corresponding to the previous papers [5], [6] let the sun's magnetic field be represented by the vector potential

$$\mathfrak{A}_\varphi = \frac{h_1 P_1^{(1)}}{r^2} + \frac{h_3 P_3^{(1)}}{r^4}\,. \tag{1}$$

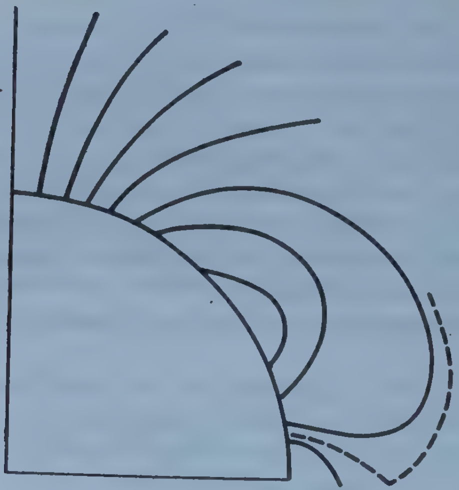


Fig. 1

The ratio of the coefficients h_3 and h_1 was determined as $h = h_3/h_1 r_\odot^2 = 0{,}4$ Hydromagnetic waves move along the lines of force and penetrate the photosphere as spots. They suffer a meridional displacement depending on the inclination of the path and the radius. Fig. 1 shows the meridional drift in the case of a magnetic field characterized by $h = 0{,}4$. This representation shows certain heliographic latitudes, $B = \pm 16°$, from which the drift diverges towards the poles and towards the equator. This seems to be an important aspect in the hydromagnetic discussion of TUOMINEN's work.

Let the angle between the tangent of the line of force and the radius be α at the solar surface. Then

$$r \Delta \vartheta = \Delta r \,\mathrm{tg}\, \alpha ,$$

where Δr denotes the thickness of the layer defined by the average dimension of the individual spot waves. In the case of a two-term potential function we obtain

$$\mathrm{tg}\, \alpha = \frac{P_1^{(1)} + 3 h P_3^{(1)}}{2 (P_1 + 6 h P_3)}$$

and

$$2 X = \frac{P_1^{(1)} + \eta P_3^{(1)}}{P_1 + 2 \eta P_3} \lambda \tag{2}$$

$$(\eta = 3 h ,\ X = r \Delta \vartheta \text{ and } \lambda = \Delta r) .$$

In his statistical study J. TUOMINEN gives the mean daily drift of the long-lived sunspot groups for the magnetic cycles during the years 1874—1936. Each magnetic cycle was divided into four phase intervals:

a. first maximum;
b. first minimum;
c. second maximum;
d. second minimum.

Accepting (2) as a formula of interpolation for the observed values of X (which are given in symmetrical form) the discussion based on the hydromagnetic model presented here contains the following assumptions :

(1) The hydromagnetic waves proceed with the same velocity along all the magnetic lines of force. Thus the meridional drift will be a function of $\lambda \,\mathrm{tg}\, \alpha$ only.

(2) h does not vary with time in the phase interval discussed.

(3) As the equation (2) gives infinitely large values of X at the equator and at higher heliographic latitudes far beyond the spot zone, it may be assumed that the model cannot be used in the neighbourhood of the equator. Hence the drift observed at $B = \pm 1°$ can be omitted.

The parameter h has been calculated for the four phase intervals for the whole observational material. The results are summarized in Table I.

On Figures 2a—2d and Fig. 3 the dots denote values of X according to TUOMINEN. The lines give values determined on the basis of the present model. The parameters have been determined by the method of the least squares and are summarized in Table I.

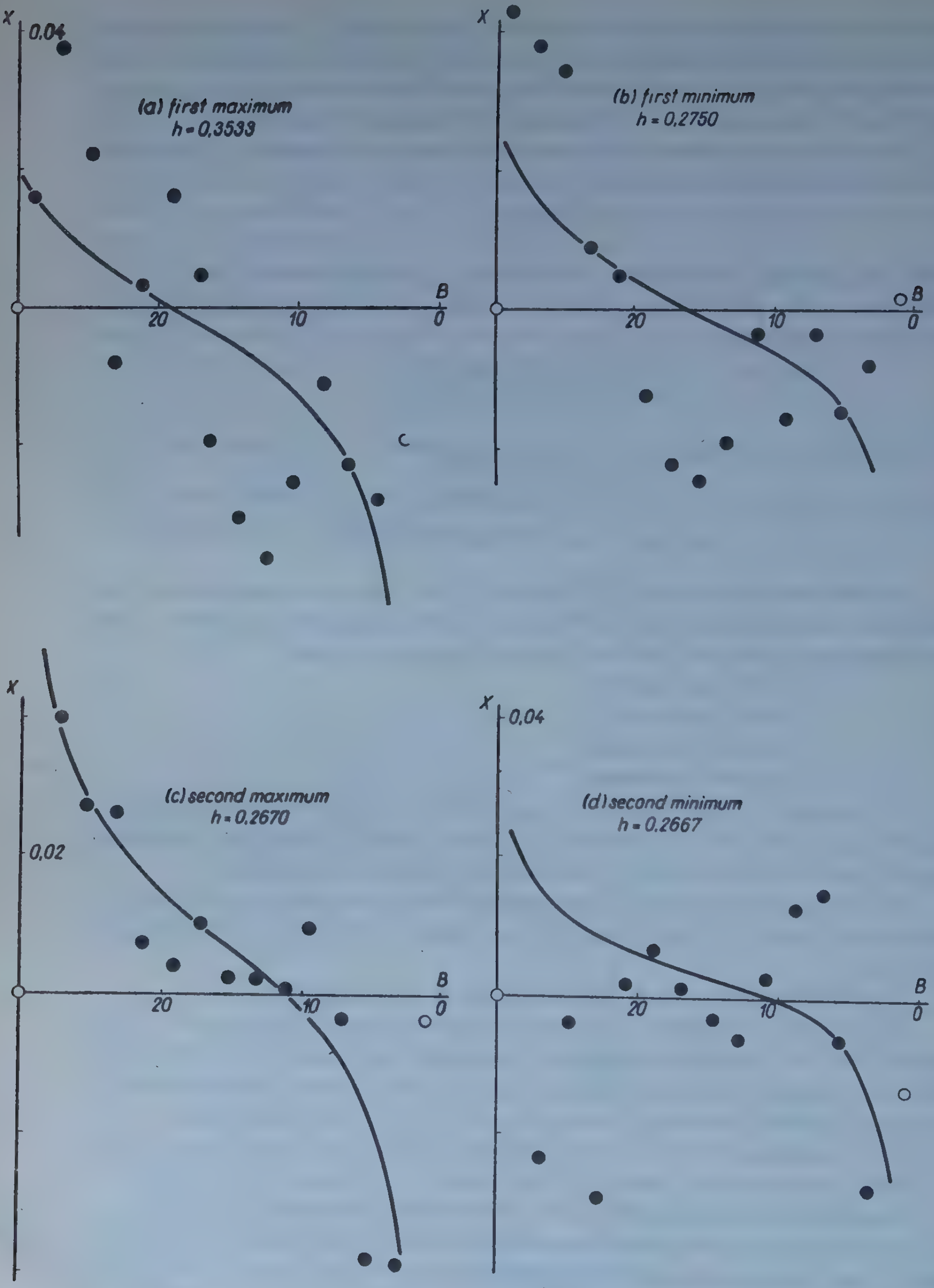

X
0,04
(a) first maximum
h = 0,3533
B
20
10
0
X
(b) first minimum
h = 0,2750
B
20
10
0
X
0,02
(c) second maximum
h = 0,2670
B
20
10
0
X
0,04
(d) second minimum
h = 0,2667
B
20
10
0

Fig. 2

The observed drift X may be considered as the sum of the proper motion of a spot along the line of force and a displacement originating from the meridional motion in the visible path of the spot. If we assume that the mean value of the deviations of the proper motion is zero, the rate of the meridional motion will be

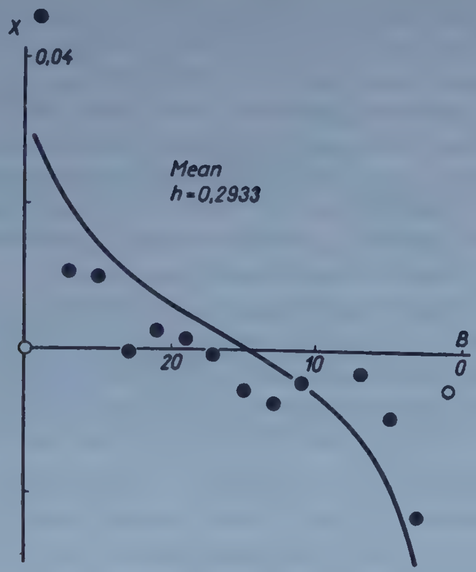


Fig. 3

$$\Delta x = \overline{X}_{obs} - X_{calc},$$

which is given for each of the phases in Table I.

Table I

phase	h non-dimensional	λ degrees/day	$\pm \Delta x$ kms/sec	$\pm \dot{\vartheta}$ degrees/day	$\pm r\dot{\vartheta}$ cm/sec
(a) max.	0.3533	0.0084	100	0.0036	47
(b) min.	0.2750	0.0066	79	0.0055	75
(c) max.	0.2680	0.0109	129	0.0006	8
(d) min.	0.2667	0.0043	51	0.0030	41
mean	0.2933	0.079	94	0.0024	33

Δx, $\dot{\vartheta}$ and $r\dot{\vartheta}$ are positive on the northern hemisphere and negative on the southern hemisphere.

3. Conclusions concerning the structure of the general magnetic field

The general magnetic field of the sun as discussed above explains the divergent drift of the sunspots in a simple way. It gives a slightly smaller value for the ratio h than was deduced from the magnetograms and from the polar rays (the former value was $h \sim 0{,}4$ and the present one $h \sim 0{,}3$).

A variation of h is suggested to occur during the 22 years' magnetic cycle. It seems to have its largest value during phase (*a*), i.e. at the first maximum of the magnetic cycle, which is followed by decreasing values, taking on its smallest value during phase (*d*), i.e. at the second minimum. This fact may be considered to be in agreement with the previous discussion of the polar rays, where a similar variation of h was found.

An average value of 0,0024 degrees per day was obtained for the velocity of the meridional motion, corresponding to 33 cm per second. This seems to be an acceptable value for the speed of the Eddington current.

My acknowledgements are due to Professor Jaakko Tuominen for kindly having read the manuscript and for having made several suggestions concerning some points of it.

REFERENCES

1. J. Tuominen, Z. f. Astrophys., **30**, 261, 1952.
2. T. G. Cowling, Solar Electrodynamics, The Sun, p. 572. Edited by Kuiper, Chicago 1952.
3. I. K. Csada, Mitt. der Sternwarte, Budapest, No. 37, 1955.
4. I. K. Csada, Solnechnii Dannii, Moscow, No. 6, 1956.
5. I. K. Csada, Acta Physica et Chemica, Szeged, **4**, 77, 1958.
6. I. K. Csada, Acta Physica et Chemica, Szeged, **5**, 12, 1959.

МАГНЕТОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕРИДИОНАЛЬНОГО ДРЕЙФОВОГО ТЕЧЕНИЯ СОЛНЕЧНЫХ ПЯТЕН

И. К. ЧАДА

Резюме

Меридиональное дрейфовое течение солнечных пятен исследуется при помощи магнетогидродинамической модели. В отношении структуры магнитного поля Солнца применяется предположение, используемое в предыдущих работах, и, таким образом, движение солнечных пятен исследуется как движение магнетогидродинамических волн по силовым линиям наложенного диполя и октуполя. Отношение моментов октуполя и диполя получается равным $h = 0{,}3$, которое хорошо согласуется с результатами, полученными раньше. Отличительная гелиографическая широта найдена при $B = \pm 16°$, ей движения распределяются на направленные к экватору и к полюсам, и так теоретическая интерпретация меридионального дрейфового течения солнечных пятен, выводимого на основе наблюдений Дж. Туоминен статистически, стала возможной.

ЗАПАЗДЫВАЮЩИЕ И ОПЕРЕЖАЮЩИЕ ФУНКЦИИ ГРИНА В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ИЗОТРОПНОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА

Пу Фу-чо, С. В. Тябликов,
МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. В. А. СТЕКЛОВА АН СССР, МОСКВА, СССР
и
Т. Шиклош
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ДУБНА, СССР

(Представлено К. Ф. Новобацки. — Поступило: 9. X. 1959)

Запаздывающие и опережающие функции Грина для расчета основных термодинамических характеристик изотропного ферромагнетика были применены в работах [1] [2]. Для намагниченности этим методом получаются результаты, годные для всего интервала температур. Здесь, в отличие от этих работ, не предполагаем заранее известной ориентацию результирующей намагниченности относительно направления внешнего магнитного поля, что дает возможность исследовать более сложные задачи в теории магнетизма.

1. Метод применения двухвременных запаздывающих и опережающих функций Грина в статистической физике изложен в работе [1]. На основе работы [2] кратко сформулируем основные результаты статьи [1].

Определим двухвременные запаздывающие и опережающие функции Грина соотношениями:

$$\begin{aligned} G_r(t-t') &= \ll A(t) \,|\, B(t') \gg_r = \Theta(t-t') < [A(t), B(t')] > , \\ G_a(t-t') &= \ll A(t) \,|\, B(t') \gg_a = -\Theta(t'-t) < [A(t), B(t')] > , \end{aligned} \tag{1.1}$$

где

$$<\mathfrak{A}> = Q^{-1} Sp \left\{ \mathfrak{A}\, e^{-\frac{H}{\vartheta}} \right\}; \qquad Q = Sp \left\{ e^{-\frac{H}{\vartheta}} \right\}; \tag{1.2}$$

$$[A(t), B(t')] = A(t)\, B(t') - \eta\, B(t')\, A(t) \;; \quad \eta = \pm 1 \tag{1.3}$$

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0, \\ 0, & t < 0, \end{cases} \tag{1.4}$$

причем усреднение ведется по большому ансамблю, так что H включает в себя член с $-\lambda N$ (λ — химический потенциал, N — число частиц). (Химический потенциал не вводится, если число частиц в системе не фиксировано). $A(t)$, $B(t)$ — операторы в представлении Гайзенберга, представляющиеся произведениями квантованных полевых функций, $\eta = \pm 1$, причем знак $+$ или $-$ берется из соображений удобства, независимо от статистик и частиц.

Фурье образцы функций (1.1)

$$G_j(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_j(t)\, e^{iEt}\, dt\,, \qquad (j = r, a) \tag{1.5}$$

в комплексной плоскости могут рассматриваться как единая аналитическая функция, регулярная вне вещественной оси, вида:

$$G(E) = \frac{i}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta\right) I(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega}, \tag{1.6}$$

$$G(E) = \begin{cases} G_r(E) & Im\, E > 0 \\ G_a(E) & Im\, E < 0 \end{cases}$$

$I(\omega)$ — спектральная интенсивность.

Тогда обычные средние значения (корреляционные функции) определяются формулами:

$$\begin{aligned} < B(t')\, A(t) > &= \int\limits_{-\infty}^{\infty} I(\omega)\, e^{-i\omega(t-t')}\, d\omega, \\ < A(t)\, B(t') > &= \int\limits_{-\infty}^{\infty} I(\omega)\, e^{\frac{\omega}{\theta}}\, e^{-i\omega(t-t')}\, d\omega. \end{aligned} \tag{1.7}$$

Функция $I(\omega)$ строится по функциям $G(E)$ по соотношению:

$$I(\omega)\left(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta\right) = G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon). \tag{1.8}$$

Последняя в свою очередь определяется из решения цепочки зацепляющихся уравнений для функции Грина, получающейся дифференцированием (1,1) по t:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \ll A(t) \mid B(t') \gg &= i\,\delta(t - t') < [A(t), B(t)] > + \\ &+ \ll i \frac{d A(t)}{dt} \bigg| B(t') \gg, \end{aligned} \tag{1.9}$$

где $i \frac{d A(t)}{dt}$ берется из уравнений движения. В правой части (1,9) получаются опять произведения полевых функций в большем, вообще говоря, числе.

Для решения система (1,9) расцепляется путем представления одной или нескольких высших функций через низшие. Вносимая при этом погрешность может быть, видимо, оценена из рассмотрения следующего приближения.

2. В гайзенберговской модели изотропный ферромагнетик описывается гамильтонианом вида:

$$\tilde{H} = -\mu_0 \sum_{(f_1, \alpha)} \mathscr{H}^\alpha S^\alpha_{f_1} - \frac{1}{2} \sum_{(f_1, f_2, \alpha)} I(f_1, f_2)\, S^\alpha_{f_1} S^\alpha_{f_2}, \tag{2.1}$$

где S_f^α — α-компонента оператора спина электрона, находящегося в узле f решетки $\left(\text{в единицах } \frac{\hbar}{2}\right)$, μ_0 — магнетон Бора, $\mathscr{H}$ — внешнее магнитное поле, $I(f_1, f_2) = I(|f_1 - f_2|) > 0$ — обменный интеграл.

Перейдем от спиновых операторов к паулиевским с помощью преобразования:

$$S_f^\alpha = \gamma_f^\alpha (1 - 2n_f) + A_f^\alpha b_f + \overset{*}{A}{}_f^\alpha b_f^+ , \tag{2.2}$$

где $\vec{\gamma_f}$ — векторный коэффициент преобразования, подчиняющийся условию:

$$\sum_{(\alpha)} (\gamma_f^\alpha)^2 = 1 ,$$

$$A_f^x = -\frac{\gamma_f^x \gamma_f^z}{\eta_f^z} - i\frac{\gamma_f^y}{\eta_f^z} ; \quad A_f^y = -\frac{\gamma_f^y \gamma_f^z}{\eta_f^z} + i\frac{\gamma_f^x}{\eta_f^z} ; \quad A_f^z = \eta_f^z ;$$

$$\eta_f^z = \left\{ (\gamma_f^x)^2 + (\gamma_f^y)^2 \right\}^{1/2} \tag{2,3}$$

для векторов A_f и $\overset{*}{A}_f$ имеют место следующие соотношения:

$$(\overset{*}{A}_f A_f) = 2 ; \quad (A_f A_f) = (\overset{*}{A}_f \overset{*}{A}_f) = (A_f \gamma_f) = (\overset{*}{A}_f \gamma_f) = 0 .$$

Операторы b_f и b_f^+ подчиняются перестановочным соотношениям Паули:

$$\begin{aligned} &b_f b_f^+ + b_f^+ b_f = 1 , && b_f b_f = b^+_f b^+_f = 0 , \\ &b_f b_g^+ - b_g^+ b_f = 0 , && b_f b_g - b_g b_f = 0 , \quad (f \neq g) \\ &n_f = b_f^+ b_f . && \end{aligned} \tag{2,4}$$

В настоящей работе мы рассмотрим однодоменный ферромагнетик, все узлы решетки которого заполнены ионами одного сорта, и по этому положим $\gamma_f^\alpha = \gamma_\alpha$. Гамильтониан (2.1) с помощью преобразования (2,2) перейдет к виду:

$$\widetilde{H} = E_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 , \tag{2,5}$$

где

$$\begin{aligned} E_0 &= -\mu_0 N (\mathscr{H}\gamma) - \frac{1}{2} N I(0) , \\ H_1 &= -\mu_0 (\mathscr{H} A) \sum_{(f_1)} b_{f_1} - \mu_0 (\mathscr{H} \overset{*}{A}) \sum_{(f_1)} b_{f_1}^+ , \\ H_2 &= 2\mu_0 (\mathscr{H}\gamma) \sum_{(f_1)} n_{f_1} + \sum_{(f_1, f_2)} 2 I(f_1, f_2) n_{f_1} - \sum_{(f_1, f_2)} 2I(f_1, f_2) b_{f_1}^+ b_{f_2} , \\ H_3 &= 0 , \\ H_4 &= -\sum_{(f_1, f_2)} 2 I(f_1, f_2) n_{f_1} n_{f_2} , \\ I(0) &= \frac{1}{N} \sum_{(f_1, f_2)} I(f_1, f_2) , \end{aligned} \tag{2,6}$$

N — число узлов решетки. Относительная намагниченность определяется соотношением:

$$M^{a} = < S_{f}^{a} > = \gamma_{a} < 1 - 2\, n_{f} > + A^{a} < b_{f} > + \overset{*}{A}{}^{a} < b_{f}^{+} > . \qquad (2,7)$$

Определяя $i\,\dfrac{d\,b_{g}(t)}{dt}$ и $i\,\dfrac{d\,b_{g}^{+}(t)}{dt}$ из уравнения движения:

$$i\,\dot{b}_{g} = [b_{g}\,\widetilde{H}]; \quad i\,\dot{b}_{g}^{+} = [b_{g}^{+}\,\widetilde{H}]$$

получим следующие уравнения для функций Грина:

$$\begin{aligned}
i\,\frac{d}{dt} \ll b_{g}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg\; &= i\,\delta(t-t')\,\delta_{fg}\,\sigma + 2\,\mu_{0}(\mathscr{H}\overset{*}{A}) \ll n_{g}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg + \\
&+ 2\{\mu_{0}(\mathscr{H}\gamma) + I(0)\} \ll b_{g}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg - \sum_{(p)} 2\,I(gp)\{\ll b_{p}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg - \\
&- 2 \ll n_{g}(t)\,b_{p}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg + 2 \ll n_{p}(t)\,b_{g}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg\}, \\
i\,\frac{d}{dt} \ll b_{g}^{+}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg\; &= -\,2\,\mu_{0}(\mathscr{H}A) \ll n_{g}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg - \\
&- 2\{\mu_{0}(\mathscr{H}\gamma) + I(0)\} \ll b_{g}^{-}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg + \sum_{(p)} 2\,I(gp)\{\ll b_{p}^{-}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg - \\
&- 2 \ll n_{g}(t)\,b_{p}^{+}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg + 2 \ll n_{p}(t)\,b_{g}^{-}(t)\,|\,b_{f}^{+}(t') \gg\},
\end{aligned} \qquad (2,8)$$

$$\begin{aligned}
i\,\frac{d}{dt} \ll b_{g}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg\; &= 2\,\mu_{0}(\mathscr{H}\overset{*}{A}) \ll n_{g}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg + \\
&- 2\{\mu_{0}(\mathscr{H}\gamma) + I(0)\} \ll b_{g}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg - \sum_{(p)} 2\,I(gp)\{\ll b_{p}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg - \\
&- 2 \ll n_{g}(t)\,b_{p}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg + 2 \ll n_{p}(t)\,b_{g}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg\} \\
i\,\frac{d}{dt} \ll b_{g}^{+}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg\; &= -\,i\,\delta(t-t')\,\delta_{fg}\,\sigma - 2\,\mu_{0}(\mathscr{H}A) \ll n_{g}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg - \\
&- 2\{\mu_{0}(\mathscr{H}\gamma) + I(0)\} \ll b_{g}^{+}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg + \sum_{(p)} 2I(gp)\{\ll b_{p}^{+}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg - \\
&- 2 \ll n_{g}(t)\,b_{p}^{+}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg + 2 \ll n_{p}(t)\,b_{g}^{+}(t)\,|\,b_{f}(t') \gg\},
\end{aligned} \qquad (2,9)$$

где

$$\sigma = 1 - 2 < n_{g}(t) > = 1 - 2\bar{n}\,.$$

3. Для расцепления уравнений (2,8), (2,9) операторы Паули $b_{g}(t)$ и $b_{g}^{+}(t)$ представим в виде:

$$b_{g}(t) = \beta + \mu_{g}(t); \qquad b_{g}^{+}(t) = \beta^{*} + \mu_{g}^{+}(t), \qquad (3,1)$$

где $\mu_g(t)$ и $\mu_g^+(t)$, новые операторы, для которых нетрудно записать перестановочные соотношения, однако эти перестановочные соотношения нам не потребуются, а β и β^* c-числа. Причем

$$\beta = < b_g(t) >; \qquad \beta^* = < b_g^+(t) >; \qquad < \mu_g(t) > = < \mu_g^+(t) > = 0.$$

Тогда

$$\begin{aligned} &\ll b_g(t) \,|\, b_f^+(t') \gg = \ll \mu_g(t) \,|\, \mu_f^+(t') \gg = G_{gf}^{(1)}, \\ &\ll b_g^+(t) \,|\, b_f^+(t') \gg = \ll \mu_g^+(t) \,|\, \mu_f^+(t') \gg = G_{gf}^{(2)}, \\ &\ll b_g(t) \,|\, b_f(t\ ) \gg = \ll \mu_g(t) \,|\, \mu_f(t') \gg = G_{gf}^{(3)}, \\ &\ll b_g^+(t) \,|\, b_f(t') \gg = \ll \mu_g^+(t) \,|\, \mu_f(t') \gg = G_{gf}^{(4)}. \end{aligned} \tag{3,2}$$

Используя (3,1), оператор $n_g(t)$ может быть записан в виде :

$$n_g(t) = b_g^+(t)\, b_g(t) = \bar{n} + \Omega_{gg}(t) + \beta^* \mu_g(t) + \beta\, \mu_g^+(t), \tag{3,3}$$

где

$$\begin{aligned} &\bar{n} = < n_g(t) > = \beta^* \beta + < \mu_g^+(t)\, \mu_g(t) >, \\ &\Omega_{gg}(t) = \mu_g^+(t)\, \mu_g(t) - < \mu_g^+(t)\, \mu_g(t) >; \quad < \Omega_{gg}(t) > 0. \end{aligned} \tag{3,4}$$

Используя представление (3.1) и формулу (3.3) нетрудно убедиться в том, что все встречающиеся в уравнениях (2,8) и (2,9) функции могут быть выражены через $G_{f'f}^{(j)}$ и высшие функции, последние содержат произведения $\mu_g(t)$ и $\mu_g^+(t)$ в большем числе. Например :

$$\ll n_g(t) \,|\, b_g^+(t') \gg = \beta^* G_{gf}^{(1)} + \beta G_{gf}^{(2)} + \ll \Omega_{gg}(t) \,|\, \mu_f^+(t') \gg,$$

и

$$\begin{aligned} \ll n_g(t)\, b_p(t) \,|\, b_f^+(t') \gg &= \bar{n}\, G_{pf}^{(1)} + \beta^* \beta\, G_{gf}^{(1)} + \beta\beta\, G_{gf}^{(2)} + \\ &+ \beta \ll \Omega_{gg}(t) \,|\, \mu_f^+(t') \gg + \beta^* \ll \mu_g(t)\, \mu_p(t) \,|\, \mu_f^+(t') \gg + \\ &+ \beta \ll \mu_g^+(t)\, \mu_p(t) \,|\, \mu_f^+(t') \gg + \ll \Omega_{gg}(t)\, \mu_p(t) \,|\, \mu_f^+(t') \gg. \end{aligned}$$

В первом приближении пренебрегаем высшими функциями, тогда уравнения для гриновских функций расцепляются, и для функций $G_{f'f}^{(j)}$ получаем следующую систему уравнений :

$$\begin{aligned} i\dot{G}_{gf}^{(1)} &= \alpha_{11}(0)\, G_{gf}^{(1)} + \alpha_{12}(0)\, G_{gf}^{(2)} - \sum_{(p)} \alpha_{13}(gp)\, G_{pf}^{(1)} - \sum_{(p)} \alpha_{14}(gp)\, G_{pf}^{(2)} + i\delta(t-t')\, \delta_{fg}\, \sigma, \\ i\dot{G}_{gf}^{(2)} &= -\alpha_{21}(0)\, G_{gf}^{(1)} - \alpha_{22}(0)\, G_{g}^{(2)} + \sum_{(p)} \alpha_{23}(gp)\, G_{pf}^{(1)} + \sum_{(p)} \alpha_{24}(gp)\, G_{pf}^{(2)}, \end{aligned} \tag{3,5}$$

$$
\begin{aligned}
i\,\dot{G}^{(3)}_{gf} &= \alpha_{11}(0)\,G^{(3)}_{gf} + \alpha_{12}(0)\,G^{(4)}_{gf} - \sum_{(p)} \alpha_{13}(gp)\,G^{(3)}_{pf} - \sum_{(p)} \alpha_{14}(gp)\,G^{(4)}_{pf}\,,\\
i\,\dot{G}^{(4)}_{gf} &= -\alpha_{21}(0)\,G^{(3)}_{gf} - \alpha_{22}(0)\,G^{(4)}_{gf} + \sum_{(p)} \alpha_{23}(gp)\,G^{(3)}_{pf} + \sum_{(l)} \alpha_{24}(gp)\,G^{(4)}_{pf} - i\,\delta(t-t')\,\delta_{fg}\,\sigma\,,
\end{aligned}
\tag{3,6}
$$

где

$$
\begin{aligned}
\alpha_{11}(0) &= 2\left\{\mu_0\,(\mathscr{H}\gamma) + I(0)\,(\sigma + 2\beta^*\beta) + \mu_0\,(\mathscr{H}\overset{*}{A})\,\beta^*\right\} = \overset{*}{\alpha}_{22}(0)\,,\\
\alpha_{12}(0) &= 2\left\{\mu_0\,(\mathscr{H}\overset{*}{A})\,\beta + 2\,I(0)\,\beta\beta\right\} = \overset{*}{\alpha}_{21}(0)\,,\\
\alpha_{13}(gp) &= 2\,I(gp)\,(\sigma + 2\beta^*\,\beta) = \overset{*}{\alpha}_{24}(gp)\,,\\
\alpha_{14}(gp) &= 4\,I(gp)\,\beta\beta = \overset{*}{\alpha}_{23}(gp)\,.
\end{aligned}
\tag{3,7}
$$

Уравнения (3,5) и (3,6) применяя Фурье преобразование

$$
G^{(j)}_{gf}(t-t') = \int\limits_{-\infty}^{\infty} G^{(j)}_{gf}(E)\,e^{-iE(t-t')}\,dE, \qquad (j = 1, 2, 3, 4)
\tag{3,8}
$$

$$
G^{(j)}_{gf}(E) = \frac{1}{N}\sum_{(k)} e^{i(f-g,k)}\,K_j(k)
\tag{3,9}
$$

могут быть приведены к виду:

$$
\begin{aligned}
&(E - A^{(1)}_k)\,K_1 - B^{(1)}_k\,K_2 = \frac{i}{2\pi}\,\sigma \quad ; \quad (E - A^{(1)}_k)\,K_3 - B^{(1)}_k\,K_4 = 0\,,\\
&B^{(2)}_k\,K_1 + (E + A^{(2)}_k)\,K_2 = 0 \quad ; \quad B^{(2)}_k\,K_3 + (E + A^{(2)}_k)\,K_4 = -\frac{i}{2\pi}\,\sigma,
\end{aligned}
\tag{3,10}
$$

где

$$
\begin{aligned}
A^{(1)}_k &= 2\left\{\mu_0(\mathscr{H}\gamma) + (I(0) - I(k))\,(\sigma + 2\beta^*\beta) + \mu_0(\mathscr{H}\overset{*}{A})\,\beta^*\right\} = \overset{*}{A}{}^{(2)}_k,\\
B^{(1)}_k &= 2\,\beta\left\{\mu_0(\mathscr{H}A) + 2\beta\,(I(0) - I(k))\right\} \overset{*}{=} B^{(2)}_k\,.
\end{aligned}
\tag{3,11}
$$

Уравнения (3,10) имеют решения:

$$
K_j(k) = \frac{i}{2n}\,\frac{\sigma}{2}\sum_{(l)} Z^{(l)}_j(k)\,\frac{1}{\mathscr{E} - E^{(l)}_k}\,, \qquad (l = 1, 2, 3, 4)
\tag{3,12}
$$

где

$$\mathscr{E} = E - a_k; \quad a_k = \frac{1}{2}(A_k^{(1)} - A_k^{(2)}); \quad A_k = \frac{1}{2}(A_k^{(1)} + A_k^{(2)})$$

$$E_k^{(2n+1)} = E_k = \sqrt{A_k^2 - B_k^{(1)} B_k^{(2)}}\,; \qquad E_k^{(2n)} = -E_k\,,$$

$$Z_1^{(1)}(k) = Z_1^{(2)}(k) = -Z_4^{(1)}(k) = -Z_4^{(2)}(k) = 1\,,$$

$$Z_1^{(3)}(k) = Z_4^{(3)}(k) = -Z_1^{(4)}(k) = -Z_4^{(4)}(k) = \frac{A_k}{E_k}\,,$$

$$Z_2^{(1)}(k) = -Z_2^{(2)}(k) = -\frac{B_k^{(2)}}{E_k}; \quad Z_3^{(1)}(k) = -Z_3^{(2)}(k) = -\frac{B_k^{(1)}}{E_k}\,,$$

$$Z_2^{(3)}(k) = Z_2^{(4)}(k) = Z_3^{(3)}(k) = Z_3^{(4)}(k) = 0\,.$$

Подставляя в (3,9) решения (3,12) с помощью (1,8) получим следующее выражение для спектральной интенсивности:

$$I_j(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\omega}{\vartheta}} - 1} \sum_{(l)} Z_j^{(l)}(\omega)\,, \tag{3,13}$$

где

$$Z_j^{(l)}(\omega) = \int e^{i(g-f,k)} Z_j^{(l)}(k)\,\delta(\omega - E_k^{(l)})\,d\vec{k}\,,$$

и тогда с помощью (1,7) получаем следующие выражения для корреляционных функций (при $t = t'$):

$$\begin{aligned}
< \mu_g \mu_f^+ > &= \frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int e^{i(g-f,k)}\,d\vec{k} + \frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int e^{i(g-f,k)} \frac{A_k}{E_k} \operatorname{cth} \frac{E_k}{2\vartheta}\,d\vec{k}\,,\\
< \mu_g^+ \mu_f > &= -\frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int e^{i(g-f,k)}\,d\vec{k} + \frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int e^{i(g-f,k)} \frac{A_k}{E_k} \operatorname{cth} \frac{E_k}{2\vartheta}\,d\vec{k}\\
< \mu_g^+ \mu_f^+ > &= -\frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int e^{i(g-f,k)} \frac{B_k^{(2)}}{E_k} \operatorname{cth} \frac{E_k}{2\vartheta}\,d\vec{k}\,, \qquad (3,14)\\
< \mu_g \mu_f > &= -\frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int e^{i(g-f,k)} \frac{B_k^{(1)}}{E_k} \operatorname{cth} \frac{E_k}{2\vartheta}\,d\vec{k}\,.
\end{aligned}$$

Заметим, что полученные корреляционные функции в более сложных задачах необходимы для исследования минимума свободной энергии.

Если положить $g = f$, выражения (3,14) дают уравнения для определения σ, β, β^*:

$$\beta^* \beta = \frac{1}{2} - \frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{A_k}{E_k} \operatorname{cth} \frac{E_k}{2\vartheta} \, d\vec{k} , \tag{3,15}$$

$$\beta^* \beta^* = \frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{B_k^{(2)}}{E_k} \operatorname{cth} \frac{E_k}{2\vartheta} \, d\vec{k} , \tag{3,16}$$

$$\beta \beta = \frac{\sigma}{2} \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{B_k^{(1)}}{E_k} \operatorname{cth} \frac{E_k}{2\vartheta} \, d\vec{k} . \tag{3,17}$$

Вектор преобразования $\vec{\gamma}$ определяется из условия минимума свободной энергии:

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma_a} + \lambda \gamma_a = 0 ,$$

где

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma_a} = Sp \left\{ \frac{\partial H}{\partial \gamma_a} e^{-\frac{H}{\vartheta}} \right\} .$$

Условие минимума свободной энергии в нашем случае имеет вид:

$$- \sigma N \mu_0 \mathscr{H}_a - \mu_0 N \frac{\partial(\mathscr{H} A)}{\partial \gamma_a} \beta - \mu_0 N \frac{\partial(\mathscr{H} \overset{*}{A})}{\partial \gamma_a} \beta^* + \lambda \gamma_a = 0. \tag{3,18}$$

Итак, мы получили 6 уравнений (3,15) — (3,18) для определения 6 неизвестных: $\sigma, \beta, \beta^*, \vec{\gamma}$.

Из уравнений (3,16), (3,17) методом итераций можем вычислить β и β^*. В случае изотропного ферромагнетика итерация дает точное решение:

$$\beta = \beta^* = 0 . \tag{3,19}$$

Тогда из (3,18) получим:

$$\sigma N \mu_0 \mathscr{H}_a = \lambda \gamma_a . \tag{3,20}$$

Нетрудно убедиться в том, что из возможных двух решений (3,20) минимуму свободной энергии соответствует решение $\vec{\gamma} \parallel \vec{\mathscr{H}}$ и таким образом для определения абсолютного значения относительной намагниченности $M = \sigma$ получаем следующее трансцендентное уравнение:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{v}{(2\pi)^3} \int \operatorname{cth} \frac{E_k}{2\vartheta} \, d\vec{k} , \tag{3,21}$$

где

$$E_k = 2 \{ \mu_0 \mathscr{H} + \sigma I((0) - I(k)) \} .$$

Уравнение (3,21) для относительной намагниченности, годное для всего интервала температуры, было раньше получено в работах [1] и [2]. В работе [2] дано решение уравнения (3,21) для областей низких температур и точки Кюри (в последней при $\mathscr{H} = 0$) а также расчитана парамагнитная восприимчивость выше точки Кюри.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов:* ДАН, СССР **53**, 126, 1959.
2. *С. В. Тябликов,* Украинский Математический Журнал **11**, 287, 1959.

RETARDED AND ADVANCED GREEN FUNCTIONS IN THE QUANTUM THEORY OF ISOTROPIC FERROMAGNETICS

By

PU FU-CHOUH, S. V. TIABLIKOV and T. SIKLÓS

Abstract

Retarded and advanced Green functions for the calculation of the fundamental thermodynamical characteristics of isotropic ferromagnetics have been used in the papers [1] [2]. For the magnetization according to this method results are obtained which are valid for all temperatures. Here, in contrast to those papers, we do not suppose, that we know in advance the orientation of the resulting magnetization with respect to the external magnetic field. This gives the possibility of investigating more complicated problems in the theory of magnetism.

ON THE DETERMINATION OF IONIC RADII

By

K. Sasvári

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR CHEMISTRY OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by Z. Gyulai. — Received 27. XI. 1959)

With the aid of ionic close packing ideal crystal lattices can be given to many distorted ionic crystal lattices. In consequence of distortion the actual lattices are mostly dilated compared to the ideal ones, so that the difference of the volumes associated with one anion of the actual and ideal lattice, respectively, is always satisfying the relation $\Delta V(X) \geqq 0$. For every group of ionic compounds with the same anion but different cations of the same valency and coordination number and only slightly differing ionic radii the difference volume $\Delta V(X)$ will be the same. With this supposition we were able to determine the ionic radii of the cations being present in rutile and its sister lattices and CaF_2 lattices and further, the fact may be stated that for the cases revised here, mostly the ionic radii of Ahrens are most reliable. In the other cases, Goldschmidt's radii or intermediate values of the two have to be regarded as the real ones. Some deviation can be found for the ionic radii in the case of the compounds AB_2X_6 in which the divalent cations are Fe, Co, Ni or Mn. An explanation for this will be given later. It could be stated that the ionic radii have rather a fictitious meaning and their values vary depending on the coordination number as well as on the influence of neighbouring cations, polarizability of the anions and on the relative number of cations and anions. The ionic radii redetermined in this paper are summarized in the tables, where also a comparison with the data of Goldschmidt and Ahrens is given.

The spatial arrangement in ionic crystals can be thought as approaching an arrangement of different charged spheres. Although the ions are not really spheres, in the different crystal lattices constant ionic distances are obtained in a good approximation if the coordination number and the degree of ionization is the same. In this sense the ions may be regarded as spheres to which well-defined ionic radii can be assigned.

The first ionic radii were given by Wasastjerna [1] who found the ionic refraction to be proportional to the volume, i. e. to the third power of the ionic radius. The ionic radii of O^{-2} and F^{-} given by Wasastjerna prove to be the most reliable ones still to-day and give the starting point for the determination of the ionic radii of further ions.

Ionic radii were determined by Goldschmidt [2] in 1926 on the basis of experimental interionic distances taken from the simplest crystals (mostly with parameterfree structures) with the ionic radii $F^{-} = 1{,}33$ Å and $O^{-2} = 1{,}32$ Å given by Wasastjerna. Many ionic radii have been determined by Goldschmidt and the variation of the ionic radii with the coordination number was discovered by him.

Pauling [3] started in 1927 from the assumption that the size of th ions is determined by their outermost electrons. As first approximation thes may be treated as electrons of hydrogen being under the influence of the effective nuclear charge $(Z-S)e$ [Z is the atomic number and S takes account of the screening effect of the inner electrons]. In this way PAULING was able to determine the ionic radii of the isoelectronic ions with noble gas structure and got the so-called "univalent radii" from which the multivalent ionic radii of the ions could be computed. A great number of ionic radii have been determined also in this way, but in many cases a considerable deviation is shown from those of GOLDSCHMIDT.

ZACHARIASEN [4] observed that other interionic distances than those determined experimentally in individual crystal lattices are very often attained with the ionic radii provided by GOLDSCHMIDT and PAULING. He attributed this phenomenon to the fact that a change of the interionic distances is brought about by the coordination number, the valency of anions and cations and by the ratio of the ionic radii. The dependence of the interionic distance on the coordination number and valency for the ions with inert gas configuration was deduced theoretically from the analytical expression of the potential energy of ionic crystals and numerically this may easily be given in case of crystal lattices, where no anion-anion contact occurs and in this case the correction arising from the ionic radius ratio is considered negligible. ZACHARIASEN attributed a general significance to PAULING's univalent radius and according to him. computed interionic distances are obtained in the lattice which fulfil the above conditions, when by applying the former correction factors, the ionic radii are calculated from univalent radii for every single crystal lattice. ZACHARIASEN's considerations are, however, only applicable to ions with inert gas configuration.

STOCKAR [5] succeeded in deriving a systematical relationship between the radii of the highest-charged positive ions determined by PAULING which occurs in each period again. This could be expressed in an explicit analytical form, suitable for the calculation of radii of any positively charged ion.

STOCKAR's important equation gives a possibility to approximate also the radii of such positively charged ions, which cannot be determined otherwise.

Recently AHRENS [6] established the fact that there exists a regular relationship between the PAULING's radii computed from the univalent ones and the ionization potential and charge of the ions, respectively. On the base of these regularities, by taking into account a correction of the ionic radii of the alkali ions, AHRENS revised the ionic radii of PAULING and GOLDSCHMIDT and brought a great number of new ionic radii unknown till then.

In the investigation of crystal structures the knowledge of the ionic radii is of great significance. It is therefore not unimportant to obtain correct data of ionic radii, even then if they bear but fictitious meaning and are reliable only in connection with the distance of neighbouring ions in the solid crystalline state, showing changes according to their coordination number and the kind of adjacent ions. Refined and more reliable data of ionic radii are obtainable on the basis of selection by taking into consideration as many circumstances as possible. It is the purpose of this paper to revise and estimate ionic radii of some ions based on a new point of view.

Places of ions in crystal lattices are always determined by comparing intensities of *X*-ray reflections measured and calculated. For calculation of intensities atomic scattering factors are used being determined mostly theoretically by assuming spherical symmetry of the atomic electron density. This supposition, however, is never satisfied in the actual lattices, where the ions are always more or less deformed, especially in crystals with variable parameters. The distance between the cation and the anions, which are surrounding it, can be variable to some extent, their configuration, however, has to maintain some kind of symmetry in the case of true ionic bond and stable crystal modification. According to actual experimental determination, however, this symmetry seems to disappear entirely in most cases, probably for that very reason that scattering factors used in calculation are not strictly correct.

From the variable ionic distances averaged ionic radii can be determined. In many cases, however, more reliable ionic radii are obtainable by calculating medium ionic distances on the basis of the unit cell volume, as there is a possibility to determine the latter more precisely than the ionic positions of the crystal lattice.

In another article [7] the author deals with the construction of ionic crystal lattices with the composition AX_2. The basic idea is to find those close-packed ionic arrangements on the basis of chemical composition and ratio of ionic radii, which are satisfying some primary conditions. In this way, the possible crystal lattices of different ionic arrangements, including the well-known lattice types and eventually also new ones, can be given for a certain chemical composition.

If an ionic lattice type is constructed, it is also possible to give the dimensions of the unit cell, with the knowledge of the ionic radii. The lattice constructed on the basis of close packing is undistorted and will be called the ideal one. Because of polarization and the electrostatic attraction of the positively and negatively charged ions coordinated differently, the actual ionic arrangement is always more or less distorted, if the composition is different from AX.

The ionic packing of the crystal lattices is always more or less slightly dilated in consequence of distortion and therefore the volume associated with one anion (the volume of the unit cell divided by the number of anions in it) is somewhat larger than in the ideal lattice. The degree of this dilatation depends on the polarizability of the anions, on the radii, the valence and the coordination number of the cations. The greater the polarizability of the anion and the valence of the cation and the smaller the cationic radius the larger will be the difference between the volumes for one anion in the actual and ideal crystal lattice, respectively, which we shall call further the difference volume $\Delta V(X)$ of the anion.

Our basic supposition will be that, for different ionic compounds, with the same anion and with cations of the same valency and coordination number and slightly different ionic radii, the difference volume of the anion will be the same, or rather in the same direct ratio to the volume associated with one anion, that is

$$\Delta V(X) = A \cdot V_m(X), \tag{1}$$

where A is a constant and $V_m(X)$ means the volume associated with one anion in the actual lattice. With this relation we obtain a method by which it is possible to check the ionic radii. Such a control and new determination of several ionic radii was rendered possible on the basis of the ionic lattices of the composition AX_2 discussed in another place [7].

Let us start from the rutile lattice with one parameter and take in succession all the compounds with its sister lattices [8].

The edge of the anionic octahedron, i. e. the distance of two neighbouring anions in the undistorted close-packed anionic frame can be given by the relation

$$a' = \sqrt{2}\,(r_A + r_X), \tag{2}$$

if r_A and r_X are the ionic radii of the cations and anions, respectively. So the ideal volume $V_i(X)$ belonging to one anion in the undistorted close packing may be given by the following equation

$$V_i(X) = \frac{a'(\sqrt{2})^3}{4} = 2\,(r_A + r_X)^3 \,. \tag{3}$$

From this the difference volume of one anion can be computed by the relation

$$\Delta V(X) = V_m(X) - V_i(X)\,. \tag{4}$$

Let us first take dioxides [9, 10, 11, 12] and let us compute $\Delta V(X)$ with the ionic radii of GOLDSCHMIDT. Numerical data of these compounds can be seen in Table 1.

Apart from a few exceptions the average difference volume is about 0,50 Å^3 (dilatation of about 3%). A great deviation from that occurs in the cases of MnO_2, GeO_2 and TeO_2 in which cases the radii of the tetravalent cations must be erroneous. Data for the radii of Cr^{+4}, Ta^{+4}, Tc^{+4} and Re^{+4} were not given by GOLDSCHMIDT.

Table 1

Data of compounds AO_2 with rutile lattice, and the difference volumes $\Delta V(X)$ associated with one anion

Compounds	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$V_m(X)$ (Å³)	r_A(Å) (G)	$V_i(X)$ (Å³)	$\Delta V(X)$ (Å³)
TiO_2	4.594	—	2.959	15.61	0.64	15.06	+0.55
NbO_2	4.78	—	2.966	16.94	0.69	16.24	+0.70
CrO_2	4.42	—	2.866	14.00	—	—	—
MnO_2	4.39	—	2.866	13.81	0.52	13.01*	+0.80
RuO_2	4.52	—	3.116	15.92	0.65	15.29	+0.63
OsO_2	4.52	—	3.196	16.33	0.67	15.76	+0.57
IrO_2	4.50	—	3.146	15.93	0.66	15.52	+0.41
GeO_2	4.395	—	2.860	13.81	0.44	13.01*	+0.80
SnO_2	4.737	—	3.185	17.87	0.74	17.48	+0.39
PbO_2	4.94	—	3.377	20.60	0.84	20.16	+0.44
TeO_2	4.80	—	3.778	21.76	0.89	21.59	+0.17
TaO_2	4.709	—	3.065	16.99	—	—	—
VO_2	5.743	4.517 $\beta = (122.61°)$	5.375	14.68	0.61	14.38	+0.30
MoO_2	5.584	4.842 $\beta = (120.94°)$	5.608	16.26	0.68	16.00	+0.26
WO_2	5.565	4.892 $\beta = (120,69°)$	5.650	16.54	0.68	16.00	+0.54
TcO_2	5.53	4.79 $\beta = (120.00°)$	5.93	17.00	—	—	—
ReO_2	5.562	4.838 $\beta = (120.87°)$	5.561	16.06	—	—	—

* $V_i(X)$ is computed by satisfying the condition $r_A = (\sqrt{2} - 1)1{,}32$ Å

The cationic radii of Mn^{+4} and Ge^{+4} given by GOLDSCHMIDT are smaller than $(\sqrt{2} - 1)1{,}32$ Å, so these ions would not fill up the octahedral cavities even if the oxygens would touch each other and no cause for a dilatation of the actual lattice would occur. The actual volume of the unit cells of these two compounds is, however, greater than the ideal one, in which oxigens touch each other, therefore the ionic radii of Mn^{+4} and Ge^{+4} are greater than $(\sqrt{2} - 1)1{,}32$ Å.

If we consider the fact that the averaged difference volume in Table 1 is about the same as for rutile, it seems to be justified to change the cationic radii in the compounds of Table 1 so as to attain a difference volume approaching 0,50 Å³ in every case. After such an alteration, corrected ionic radii are obtained as shown in Table 2 which agree well enough with those given by GOLDSCHMIDT, but in some cases they come nearer to those of AHRENS.

Table 2

The corrected cationic radii of the compounds AO_2 of Table 1 compared with the ionic radii of Goldschmidt (G) and Ahrens (A)

Compounds AO_2	$V_m(X)$ (Å^3)	r_A(Å) corr.	$V_i(X)$ (Å^3)	$\Delta V(X)$ (Å^3)	r_A(Å)	
					(G)	(A)
TiO_2	15.61	0.64	15.06	+0.55	0.64	0.68
NbO_2	16.94	0.695	16.36	+0.58	0.69	0.74
CrO_2	14.00	0.57	13.50	+0.50	—	—
MnO_2	13.81	0.56	13.29	+0.52	0.52	0.60
RuO_2	15.92	0.65	15.29	+0.63	0.65	0.67
OsO_2	16.33	0.67	15.76	+0.57	0.67	—
IrO_2	15.93	0.65	15.29	+0.64	0.66	0.68
GeO_2	13.81	0.56	13.29	+0.52	0.44	0.53
SnO_2	17.87	0.73	17.23	+0.64	0.74	0.71
PbO_2	20.60	0.83	19.88	+0.72	0.84	0.83
TeO_2	21.76	0.87	21.01	+0.75	0.89	0.70
TaO_2	16.99	0.695	16.36	+0.58	—	—
VO_2	14.68	0.60	14.16	+0.52	0.61	0.63
MoO_2	16.26	0.67	15.76	+0.50	0.68	0.70
WO_2	16.54	0.68	16.00	+0.54	0.68	0.70
TcO_2	17.00	0.70	16.48	+0.52	—	—
ReO_2	16.06	0.66	15.52	+0.54	—	0.72

The same regularity can be found in the case of fluorides. By calculating the difference volume on the basis of Goldschmidt's cationic radii, negative values are obtained in every case. Considering the fact that the cations are only divalent and the F^- ion is hardly polarizable, it is hardly possible to assume a contraction of the lattice compared with the ideal one. It may, however, be easily assumed that the close-packed frame of F^- does not dilate after deformation and therefore the difference volume will become zero. With this supposition the corrected ionic radii will be those given is Table 3 [9, 12, 13], and in this case they correspond better with Ahrens' data than with those of Goldschmidt.

The determination of the cationic radii can be continued also in such sister lattices of rutile, where two different kinds of cations are present.

In the sister lattices of composition ABX_4 trivalent and pentavalent cations are present with different ionic radii [9, 14, 15, 16]. In this case a medium cationic radius, being the arithmetical mean of the two cationic radii, has to be used to compute the volume of the ideal lattice. Carrying out thus the computation with the ionic radii of Goldschmidt the $\Delta V(X)$ will be almost the

Table 3

Corrected cationic radii of the compounds AF_2 with rutile lattice, and the ionic radii given by Goldschmidt and Ahrens

Compounds AF_2	$V_m(X)$ (Å³)	r_A(Å) corr.	$V_i(X)$ (Å³)	$\Delta V(X)$ (Å³)	r_A(Å)	
					(G)	(A)
MgF_2	16.32	0.685	16.36	−0.04	0.78	0.66
MnF_2	19.65	0.81	19.60	+0.05	0.91	0.80
FeF_2	18.25	0.76	18.26	−0.01	0.82	0.74
CoF_2	17.52	0.73	17.48	+0.04	0.82	0.72
NiF_2	16.67	0.70	16.73	−0.06	0.78	0.69
PdF_2	20.81	0.85	20.72	+0.09	—	0.80
ZnF_2	17.33	0.725	17.36	−0.03	0.83	0.74

Table 4

Corrected cationic radii of the compounds ABX_4 with rutile lattice and the ionic radii given by Goldschmidt and Ahrens

Compounds ABX_4	$V_m(X)$ (Å³)	r_A(Å) corr.	r_B(Å) corr.	$V_i(X)$ (Å³)	$\Delta V(X)$ (Å³)	r_A(Å)		r_B(Å)	
						(G)	(A)	(G)	(A)
$AlSbO_4$	15.15	0.57	0.66	14.49	+0.66	0.57	0.51	—	0.62
$CrNbO_4$	16.24	0.64	0.68	15.52	+0.72	0.64	0.63	0.69	0.69
$CrTaO_4$	16.19	0.64	0.68	15.52	+0.67	0.64	0.63	0.68	0.68
$CrSbO_4$	16.03	0.64	0.66	15.29	+0.74	0.64	0.63	—	0.62
$FeNbO_4$	16.83	0.68	0.68	16.00	+0.83	0.67	0.64	0.69	0.69
$FeTaO_4$	16.70	0.67	0.68	15.88	+0.82	0.67	0.64	0.68	0.68
$FeSbO_4$	16.18	0.65	0.66	15.41	+0.77	0.67	0.64	—	0.62
$RhNbO_4$	16.64	0.67	0.68	15.88	+0.76	0.68	0.68	0.69	0.69
$RhTaO_4$	16.66	0.67	0.68	15.88	+0.78	0.68	0.68	0.68	0.68
$RhSbO_4$	16.50	0.68	0.66	15.76	+0.74	0.68	0.68	—	0.62
$RhVO_4$	15.62	0.68	0.59	14.94	+0.68	0.68	0.68	0.4	0.59
$GaSbO_4$	16.08	0.64	0.66	15.29	+0,79	0.62	0.62	—	0.62
$MnSbO_4$	17.14	0.72	0.66	16.24	+0.90	0.70	0.66	—	0.62
$TiVO_4$	15.47	0.67	0.59	14.82	+0.65	0.69	0.76	0.4	0.59
$SbVO_4$	10.05	0.71	0.59	15.29	+0.76	0.90	0.76	0.4	0.59
$VSbO_4$	16.05	0.64	0.66	15.29	+0.76	0.65	0.74	—	0.62

same as in Table 1, if the pentavalent cations are Nb or Ta. For Sb^{+5} no ionic radius is given by Goldschmidt. An appropriate difference volume is obtained if we choose 0,66 Å for the ionic radius of Sb^{+5}, which was given by Náray—Szabó in 1944 [17].

A significant deviation is found in the case of the compounds of AVO_4. There a good agreement can be achieved when the ionic radius of V^{+5} is chosen to be 0,59 Å, which is equal with that given by AHRENS.

Taking these ionic radii of the pentavalent cations the corrected ionic radii of the trivalent cations of the compounds in Table 4 can be determined by fulfilling the condition $\Delta V(X) \sim 0{,}75$ Å^3 taking also into consideration the condition of equation (1).

The lattice of $SbVO_4$ appears to be a very interesting case. Both of its cations are known equally as trivalent and pentavalent. In the other compounds of Table 4, however, they occur always as pentavalent besides other trivalent cations. Therefore, in the present case it is difficult to decide which of the two cations may occur with the higher valency, since, however, in the lattice the cationic positions are statistically occupied by the two cations and since the two possibilities will furnish the same probability, it seems to be evident that the two cations may occur in equal number with both their valencies statistically disordered. In any case a good approximation of the difference volume to the mean difference volume of other compounds of Table 4 (two last rows in Table 4) is obtained, by taking the radius of 0,65 Å for V^{+3} given by GOLDSCHMIDT and the value of 0,77 Å for Sb^{+3} which is about the same as that of AHRENS. It has, however, not actually been decided till now, which of the three possibilities mentioned is realized.

A further possibility, that both cations of $SbVO_4$ might be tetravalent, has to be rejected, since also in the lattice of Sb_2O_4 the cation of Sb is found to be not tetravalent but tri- and pentavalent [18].

Crystals of $RhVO_4$ and $CrSbO_4$ with slightly different dimensions as those given formerly, have been recently mentioned in the literature [15, 16]. Whether there is only a mistake in the determination of the data of the two crystals or whether the difference occurring might be ascribed to other reasons must remain a subject for further considerations. In any case the difference volume of these compounds is not found to be what it had been expected.

In the sister lattice of rutile with the composition AB_2O_6 (trirutile lattice) divalent cations A and pentavalent cations B are present. In this lattice $ZnSb_2O_6$ and related compounds [16] will crystallize which are listed in Table 5. The deviation of the ionic radii and valencies of the two kinds of cations is significant enough to cause a greater distortion and dilatation in this lattice than in the rutile one. If we compute, however, the values of $\Delta V(X)$ with the ionic radii of GOLDSCHMIDT, mostly zero or negative values are obtained. Since this is in contradiction to our statement a correction of the cationic radii has been carried out corresponding to the ionic radii determined above. For a computation of the ideal volume associated with one anion, use has to be made of the mean cationic radii obtained by weighted averaging [7].

As can be seen from Table 5 the corrected ionic radii approach those given by **Ahrens** very well. Exceptions are the compounds of the artificially produced $FeSb_2O_6$ and $FeTa_2O_6$. To satisfy the condition $\Delta V(X) \sim 0{,}80$ Å³ in both cases the ionic radius of Fe must be that of the ferric ion.

Table 5

Corrected cationic radii of the compounds AB_2X_6 with a sister lattice of rutile (the group of $ZnSb_2O_6$) and the ionic radii given by **Goldschmidt** and **Ahrens**

Compounds AB_2X_6	$V_m(X)$ (Å³)	r_A(Å) corr.	$V_i(X)$ (Å³)	$\Delta V(X)$ (Å³)	r_A(Å)	
					(G)	(A)
$ZnSb_2O_6$	16.83	0.72	16.00	0.83	0.83	0.74
$MgSb_2O_6$	16.60	0.69	15.76	0.84	0.78	0.66
$FeSb_2O_6$	16.45	0.67	15.60	0.85	0.82	0.74
$CoSb_2O_6$	16.70	0.70	15.83	0.87	0.82	0.72
$NiSb_2O_6$	16.51	0.68	15.69	0.82	0.78	0.69
$MgTa_2O_6$	17.01	0.70	16.17	0.84	0.78	0.66
$FeTa_2O_6$	16.72	0.67	15.83	0.89	0.82	0.74
$CoTa_2O_6$	17.19	0.71	16.24	0.95	0.82	0.72
$NiTa_2O_6$	16.86	0.68	16.00	0.86	0.78	0.69
$CuSb_2O_6$	16.61	0.70	15.83	0.78	—	0.72
$FeTa_2O_6$ (tapiolite)	17.38	0.74	16.48	0.90	0.82	0.74

The mineral tapiolite (Fe, Mn) $(Ta, Nb)_2O_6$ investigated by **Tavora** and **Peixoto** [19] and containing Mn and Nb only as contamination shows, however, the dimensions of a unit cell corresponding to the cationic radius of Fe^{+2}.

From this statement it seems obvious that the related two compounds can crystallize with two slightly different cell dimensions, depending upon the Fe ion being di- or trivalent. The same effect can be recognized here with the compounds containing Co or Ni. In these cases, however, the ionic radii satisfying the condition $\Delta V(X) \sim 0{,}85$ are between those of the di-and trivalent cations, respectively. To find the reason and to give an explanation for this phenomenon, the author is making investigations, the detailed report of which will be published later.

The compounds of ReO_2 and PbO_2, which crystallize with the monoclinic sister lattice of rutile, have also another sister lattice of rutile with the cationic arrangement of columbite [20, 21]. By comparing the two kinds of lattices of these two compounds it becomes obvious that in the latter the volume associated with one anion is smaller than in the rutile lattice and therefore the difference volume will here be near to zero if we compute the ideal volume with the ionic radii of Re^{+4} and Pb^{+4} taken from the rutile lattice, as it can be seen in Table 6. This phenomenon arises most probably from the fact that this second modification of ReO_2 is coming about by the heat treatment of the first one at a suitable temperature, and is more stable than the first modification, whereupon the volume associated with one anion must also be smaller than that in the lattice of the first modification. The great deviation of the difference volumes of ReO_2 and PbO_2 arises from the fact that, on the one hand, the $V_m(X)$ of ReO_2 is smaller by 25% than that of PbO_2 and, on the other hand. the ionic radii are given only to two decimals.

Table 6

Data and difference volume of the compounds AX_2 with sister lattice of rutile and cationic distribution of columbite

Compounds AO_2	$V_m(X)$ (Å³)	r_A(Å) corr.	$V_i(X)$ (Å³)	$\Delta V(X)$ (Å³)
ReO_2	15.61	0.66	15.52	+0.09
PbO_2	20.14	0.83	19.88	+0.26

In the sister lattice of rutile with the cationic distribution of columbite and the composition of AB_2X_6 [14] the value of $\Delta V(X)$ computed with the ionic radii of GOLDSCHMIDT have been proved to be zero or negative. But if we make use of the unchanged ionic radii of the former compounds for the cations of higher valency and with a slight change for those of lower valency to get the same difference volume for all the compounds of the group in Table 7,

Table 7

Corrected cationic radii of compounds AB_2X_6 with a sister lattice of rutile and a cationic distribution of columbite. (The group of $MgNb_2O_6$). The ionic radii given by GOLDSCHMIDT and AHRENS

Compounds AB_2O_6	$V_m(X)$ (Å³)	$r_A(X)$ corr.	$V_i(X)$ (Å³)	$\Delta V(X)$ (Å³)	r_A(Å)	
					(G)	(A)
$MgNb_2O_6$	16,89	0.70	16.17	0.72	0.78	0.66
$MnNb_2O_6$...............	17.67	0.79	16.90	0.77	0.91	0.80
$FeNb_2O_6$	16.40	0.64	15.69	0.71	0.82	0.74
$CoNb_2O_6$	16.99	0.71	16.24	0.75	0.82	0.72
$NiNb_2O_6$	16.66	0.67	15.93	0.73	0.78	0.69
$ZnNb_2O_6$	17.10	0.73	16.41	0.69	0.83	0.74
$MnTa_2O_6$	17.68	0.79	16.90	0.78	0.91	0.80
$ZnTa_2O_6$	16.96	0.71	16.24	0.72	0.83	0.74
$MnSb_2O_6$	17.41	0.80	16.66	0.75	0.91	0.80

then the value of $\Delta V(X)$ will become about 0,70. The compounds containing Fe, Co, Ni and Mn show here the same phenomenon as that seen in the former similar cases, which can be explained in the same way.

The compounds [22] of Table 8 with the chemical composition AB_2O_6 and a hexagonal unit cell have a rutile sister lattice with a third kind of cationic arrangement. For the determination of the hexagonal *a*- and *c*-axes, respectively, the mean cationic radii have been differently averaged in the two cases, as it was shown in another paper [7]. Therefore the ideal volume associated with one oxygen was computed here from the axes of the unit cell instead of from equation (3).

The difference volumes computed from the ionic radii of GOLDSCHMIDT are almost all negative, therefore also here a correction of the cationic radii is required.

Table 8

Corrected cationic radii of compounds AB_2X_6 with a sister lattice of rutile and a cationic distribution different from those of rutile and columbite (the group of $PbSb_2O_6$) and the ionic radii given by GOLDSCHMIDT and AHRENS

Compounds AB_2O_3	$V_m(X)$ Å^3	r_A(Å) corr.	Δr_A %	$V_i(X)$ Å^3	$\Delta V(X)$ Å^3	r_A(Å) (G)	r_A(Å) (A)	$\frac{V_m(X)_{Sb}}{V_m(X)_{As}}$
$PbSb_2O_6$	21.78	1.18	—	20.76	1.02	1.32	1.20	1.16
$CaSb_2O_6$	19.84	1.01	—	18.95	0.89	1.06	0.99	1.16
$SrSb_2O_6$	21.35	1.15	—	20.43	0.92	1.27	1.12	1.16
$BaSb_2O_6$	23.32	1.31	—	22.25	1.07	1.43	1.34	—
$CdSb_2O_6$	19.03	0.94	—	18.22	0.81	1.03	0.97	1.16
$HgSb_2O_6$	19.28	0.96	—	18.43	0.85	1.12	1.10	1.15
$PbAs_2O_6$	18.79	1.09	—7.6	17.98	0.81	1.32	1.20	1
$CaAs_2O_6$........	17.09	0.92	—8.9	16.32	0.77	1.06	0.99	1
$SrAs_2O_6$	18.38	1.05	—8.7	17.59	0.79	1.27	1.12	1
$CdAs_2O_6$	16.38	0.85	—9.3	15.68	0.70	1.03	0.97	1
$HgAs_2O_6$	16.80	0.89	—7.3	16.04	0.76	1.12	1.10	1
$CoAs_2O_6$........	14.82	0.68	—	14.16	0.66	0.82	0.72	1

The ionic radius of As^{+5} is smaller than that of Sb^{+5} which may be seen from the fact that the volume associated with one oxygen is found to be smaller in the actual crystal lattice of AAs_2O_6 and according to Table 8 the reduction of $V_m(X)$ is always achieved in the same ratio, that is $V_m(X)_{Sb} = 1{,}16 \cdot V_m(X)_{As}$ independently of which of the divalent cations is found to be present. But even with the supposition of $r_{As^{+5}} \leq (\sqrt{2} - 1)1{,}32$ Å the ideal volume associated with one oxygen is still greater than the actual one. In first approximation this seems to be only possible if we suppose a decrease of the ionic radii of the divalent cations on the actual lattice. This means that the same cation would have a smaller ionic radius in meta-arsenates than in meta-antimonates. Because of this fact difficulties are encountered in finding out what the difference volume should be according to which the corrected ionic radii can be determined, since only the ionic radius of Co^{+2} is known as newly corrected by us and also this only occurs in a compound of As.

On the basis of equation (1) we are able to show in a first approximation that the shortening of the divalent cationic radii, running from the meta-antimonates to meta-arsenates, is about 8—9% in average. With the aid of this fact it is possible to give the shortened ionic radius for Co^{+2} and then also the difference volume for the case of $CoAs_2O_5$. With the knowledge of this difference volume we are able to give successively the difference volume for all the compounds of the group in question, and from these the corrected divalent cationic radii, given in Table 8, can be computed. As it may be seen, the non-shortened ionic radii belonging to the meta-antimonates are nearly the same as given by AHRENS.

The regularity in the shortening of the ionic radii of the divalent cations of the meta-arsenates is easily understood, if we suppose that the ionic radius of As^{+5} is smaller than $(\sqrt{2}-1)$ 1,32 Å and therefore, having a great specifical charge, attracts and deforms the electronic cloud of the oxygens so strongly, that on the opposite side the bivalent cations A occupy positions closer to the oxygens and the distance A—O decreases. At the same time, however, the smallest distance of two neighbouring oxygens does not decrease below 2,64 Å.

An uncertainty as to which ion the shortening of A—O should be attributed seems to exist. Probably we are more exact, if we consider the phenomenon as a change of the cationic radii, which are used in the construction of the ideal crystal lattice, since a contraction of the lattice is here rather effected by the shortening of A—O than by the decrease of the O—O below 2,64 Å. So it may be stated that the cationic radii are varying to some extent from lattice type to lattice type depending not only on the coordination number but also on the influence of the neighbouring cations. A considerable change in the ionic radii can be observed especially then, if the neighbouring cations are small and have a great charge polarizing strongly the anions. In this way the explanation for the varying cationic radii which were considered to be fictitious, proved to be correct. Actual values will be obtained only when it is possible to get a reliable and exhaustive picture of the electron distribution of the ions in the crystal lattice.

There is no distortion in the fluorite lattice and therefore we may assume that the actual lattice will not be expanded relative to the ideal one. Corrected cationic radii of Table 9 are obtained [9] on the basis of this supposition. There are many divalent cations in the fluorite lattice type the radii of which are known from the rutile type crystals. By comparing these cationic radii we can see the dependence of ionic radii upon the coordination number, a fact which was already stated by GOLDSCHMIDT. In two cases, i.e. for HgF_2 and Pb_2OF_2 the calculated ionic radii are too large. Most probably the bonding forces in the lattice are significantly different from the ionic ones.

Table 9

Corrected cationic radii of compounds AX_2 with fluorite lattice compared with that ones given by GOLDSCHMIDT (G), AHRENS (A) and by the author (S) for the coordination number 6

Compounds AX_2, AOF	$V_m(X)$ (Å^3)	r_A(Å) corr.	$V_i(X)$ (Å^3)	$\Delta V(X)$ (Å^3)	r_A(Å)		
					(G)	(A)	(S)
CaF_2	20.37	1.035	20.37	0.00	1.06	0.99	1.01
SrF_2	24.31	1.18	24.35	−0.04	1.27	1.12	1.12
BaF_2	29.73	1.35	29.64	+0.09	1.43	1.34	1.31
RaF_2	32.48	1.43	32.37	+0.11	1.52	1.43	—
EuF_2	24.49	1.185	24.49	0.00	1.24	—	—
CdF_2	19.79	1.01	19.73	+0.06	1.03	0.97	0.94
HgF_2	21.37	1.07	21.28	+0.09	1.12	1.10	0.96
PbF_2	26.20	1.24	26.13	+0.07	1.32	1.20	1.18
CeO_2	19.86	1.025	19.85	+0.01	1.02	0.94	—
PrO_2	19.68	1.02	19.73	−0.05	1.00	0.92	—
TbO_2	17.71	0.94	17.77	−0.06	0.89	0.81	—
ThO_2	21.76	1.10	21.82	−0.06	1.10	1.02	—
UO_2	20.46	1.05	20.50	−0.04	1.05	0.97	—
NpO_2	20.08	1.03	19.98	+0.10	—	0.95	—
PuO_2	19.65	1.02	19.73	−0.08	—	0.93	—
AmO_2	19.55	1.01	19.47	+0.08	—	0.92	—
ZrO_2	16.32	0.88	16.39	−0.07	0.87	0.79	—
HfO_2	16.83	0.90	16.84	−0.01	0.84	0.78	—
$SrCl_2$	42.69	1.22	42.83	−0.14	1.27	1.12	1.15
$YbCl_2$	37.68	1.09	37.55	+0.13	—	—	—
β-YOF	20.03	1.03	20.11	−0.08	1.06	0.92	—
LaOF	23.96	1.17	23.91	+0.05	1.22	1.14	—
CeOF	22.67	1.125	22.64	+0.03	1.18	1.07	—
PrOF	22.47	1.12	22.50	−0.03	1.16	1.06	—
NdOF	21.89	1.10	21.96	−0.07	1.15	1.04	—
SmOF	21.01	1.065	21.02	−0.01	1.13	1.00	—
AcOF	26.24	1.25	26.29	−0.05	—	1.18	—
PuOF	23.27	1.15	23.34	−0.07	—	1.08	—
Pb_2OF_2	23.75	1.16	23.77	−0.02	1.20	1.32	1.18

Some systematic deviations appear in the ionic radii computed in the antifluorite lattices [9]. If we form the differences of distances A—X — these mean $r_A + r_X$ — computed from the volumes of the actual unit cells of the antifluorite lattices with the same cation but different anions (Table 10), they must be always equal with the difference of the ionic radii of the corresponding two anions. This is the case with the compounds of A_2O and A_2S when the anionic radii of GOLDSCHMIDT are taken. In the other cases this requirement can only be satisfied, if for the other two anionic radii of the antifluorite lattices $S^{-2} = 1{,}86$ Å and $Te^{-2} = 2{,}08$ Å are taken. These data are somewhat smaller than those given by GOLDSCHMIDT.

Table 10

The difference of distances A—X in the antifluorite lattice having the same cation but different anions

Compounds of which the difference of (r_A+r_X) is formed	$(r_A+r_X)-(r_A+r_{X'})$ computed from the actual lattice (Å)	$r_X-r_{X'}$
Li_2S-Li_2O	0.47	0.42
Na_2S-Na_2O	0.42	
K_2S-K_2O	0.41	
Rb_2S-Rb_2O	0.40	
Li_2Se-Li_2S	0.12	0.12
Na_2Se-Na_2S	0.12	
K_2Se-K_2S	0.12	
Li_2Te-Li_2Se...........	0.22	0.22
Na_2Te-Na_2Se	0.22	
K_2Te-K_2Se	0.21	

Knowing the anionic radii the corrected cationic ones can be determined on the basis of $\Delta V(X)=0$, for the same reason as in the former case (Table 11). The cationic radii computed from this lattice type show a slight fluctuation depending on the compound from which they are computed, and the radii seem to be somewhat smaller towards the compounds of greater anions.

A more significant phenomenon can be recognized if we compare the cationic radii obtained by us with those of coordination number 6 given by GOLDSCHMIDT and AHRENS. So it can be established that the cationic radius of Li^+ is in most cases almost equal with that of AHRENS, but for the other cations, greater values than those given by the two authors mentioned, are obtained, and the difference is also greater than that suggested by GOLDSCHMIDT for the change of the coordination number from 6 to 8 (last column of Table 11).

Table 11

Corrected cationic radii of compounds A_2X with antifluorite lattice and the ionic radii given by GOLDSCHMIDT and AHRENS for the coordination number 6

Compounds A_2X	$V_m(A)$ (Å³)	r_A(Å) corr. (CN=8)	$V_t(A)$ (Å³)	$\Delta V(A)$ (Å³)	r_A(Å) (CN = 6) (G)	r_A(Å) (CN = 6) (A)	$\frac{100[r_A - r_A(A)]}{r_A(A)}$*
Li_2O	12.39	0.68	12.32	+0.07	0.78	0.68	0
Na_2O	21.49	1.09	21.55	−0.06	0.98	0.97	12.4
K_2O	33.53	1.47	33.44	+0.11	1.33	1.33	10.5
Rb_2O	38.55	1.61	38.53	+0.02	1.49	1.47	9.5
Li_2S	23.39	0.74	23.48	−0.09	0.78	0.68	8.8
Na_2S	34.95	1.09	34.90	+0.05	0.98	0.97	12.4
K_2S	50.78	1.47	50.92	−0.14	1.33	1.33	10.5
Rb_2S	56.40	1.58	56.34	+0.06	1.49	1.47	7.5
Li_2Se	27.23	0.74	27.22	+0.01	0.78	0.68	8.8
Na_2Se..........	39.70	1.09	39.73	−0.03	0.98	0.97	12.4
K_2Se	56.89	1.47	56.85	+0.04	1.33	1.33	10.5
Li_2Te	34.60	0.74	34.53	+0.07	0.78	0.68	8.8
Na_2Te	49.21	1.09	49.04	+0.17	0.98	0.97	12.4
K_2Te	68.12	1.46	68.30	−0.18	1.33	1.33	9.8

* $r_A(A)$ = Ionic radius of AHRENS

The same phenomenon may be observed also in the case of the crystals of the NaCl type but in a somewhat reduced manner. The numerical data, upon which our statements are based, can be seen in Tables 12 and 13 in which the cationic radii computed from the lattices of rutile and NaCl, and NaCl and antifluorite, respectively, are given side by side.

The phenomenon arising from the last two tables may be related to the fact that in the antifluorite and NaCl lattice type four times and twice as many cations, respectively, are present compared to the anions and a more intensive repulsion of the cations will lead to an expansion of the lattice, i. e. to an increase of the cationic radii. This effect seems to be the greater the greater the cationic radii, but may also disappear if the cations are small

Table 12

Ionic radii of cations computed from the rutile and NaCl lattices, respectively

Cations (2+)	r_A(Å)								Increase of r_A %
	from the rutile-type crystals				from the NaCl-type crystals				
	AF_2 (F^-=1,33)	ATa_2O_6 ($O^=$=1.32)	ANb_2O_6 ($O^=$=1.32)	ASb_2O_6 ($O^=$=1.32)	AO ($O^=$=1.32)	AS ($S^=$=1.74)	ASe ($\overline{Se}$=1.86)	ATe ($\overline{Te}$=2.08)	
Mg	0.68	0.69	0.70	—	0.79	0.86	0.87	—	14.5
Ca	—	—	—	1.01	1.08	1.11	1.10	1.10	8.9
Sr	—	—	—	1.15	1.25	1.26	1.26	1.25	9.6
Ba	—	—	—	1.31	1.45	1.45	1.44	1.42	9.9
Mn	0.81	—	0.80	—	0.90	0.87	0.87	—	10.0
Fe	0.75	—	—	—	0.83	—	—	—	10.7
Co	0.74	—	—	—	0.81	—	—	—	9.5
Ni	0.72	—	—	—	0.78	—	—	—	8.3
Cd	—	—	—	0.94	1.03	—	—	—	9.6
Pb	—	—	—	1.18	—	1.22	1.21	1.15	(?)

Table 13

Ionic radii of cations computed from the NaCl and antifluorite lattices, respectively

Cations (2+)	r_A(Å)								Increase of r_A %
	from the NaCl-type crystals				from the antifluorite-type crystals				
	AF (F^-=1.33)	ACl (Cl^-=1.81)	ABr (Br^-=1.96)	AJ (J^-=2.20)	A_2O ($O^=$=1.32)	A_2S ($S^=$=1.74)	A_2Se ($\overline{Se}$=1.86)	A_2Te ($\overline{Te}$=2.08)	
Li	0.68	0.76	0.79	0.81	0.68	0.74	0.74	0.74	(?)
Na	0.98	1.01	1.03	1.04	1.09	1.09	1.09	1.09	6.9
K	1.34	1.34	1.34	1.33	1.47	1.47	1.47	1.46	9.7
Rb	1.49	1.46	1.47	1.47	1.61	1.58	—	—	8,2

enough, as this is the case e.g. in most compounds Li_2X. The deviations from this rule are connected most probably with the alteration of the chemical bond.

The different cationic radii corrected in this paper are summarized for the coordination number 6 in Table 14 and for the coordination number 8 in Table 15; for a comparison the cationic radii given by Goldschmidt (G) and Ahrens (A) are also given. In Table 15 under (S) the cationic radii determined by the author for the coordination number 6 are given.

Table 14

Summary of the cationic radii determined in this paper from the rutile lattice and from sister lattices of rutile and the earlier values of GOLDSCHMIDT and AHRENS

Ions	Valence	$r_A(S)$							r_A	
		AF_2	ATa_2O_6	ANb_2O_6	ASb_2O_6	AAs_2O_6	$ASbO_4$	AO_2	(G)	(A)
Al	3	—	—	—	—	—	0.57	—	0.57	0.51
Ba	2	—	—	—	1.31	—	—	—	1.43	1.34
Ca	2	—	—	—	1.01	0.92*	—	—	1.06	0.99
Cd	2	—	—	—	0.94	0.85*	—	—	1.03	0.97
Co	2	0.73	0.71 !	0.71 !	—	0.68*	—	—	0.82	0.72
Cr	3	—	—	—	—	—	0.64	—	0.64	0.63
	4	—	—	—	—	—	—	0.57	—	—
Cu	2	—	0.70	—	—	—	—	—	—	0.72
Fe	2	0.76	0.67!*)	0.64 !	—	—	—	—	0.82	0.74
	3	—	—	—	—	—	0.67	—	0.67	0.64
Ga	3	—	—	—	—	—	0.64	—	0.62	0.62
Ge	4	—	—	—	—	—	—	0.56	0.44	0.53
Hg	2	—	—	—	0.96	0.89*	—	—	1.12	1.10
Ir	4	—	—	—	—	—	—	0.65	0.66	0.68
Mg	2	0.69	0.70	0.70	—	—	—	—	0.78	0.66
Mn	2	0.81	—	0.79	—	—	—	—	0.91	0.80
	3	—	—	—	—	—	0.72	—	0.70	0.66
	4	—	—	—	—	—	—	0.56	0.52	0.60
Mo	4	—	—	—	—	—	—	0.67	0.68	0.70
Nb	4	—	—	—	—	—	—	0.70	0.69	0.74
	5	—	—	0.68	—	—	0.68	—	0.69	0.69
Ni	2	0.70	0.68 !	0.67 !	—	—	—	—	0.78	0.69
Os	4	—	—	—	—	—	—	0.67	0.67	—
Pb	2	—	—	—	1.18	1.09*	—	—	1.32	1.20
	4	—	—	—	—	—	—	0.83	0.84	0.84
Pd	2	0.85	—	—	—	—	—	—	—	0.80
Re	4	—	—	—	—	—	—	0.66	—	0.72
Rh	3	—	—	—	—	—	0.68	—	0.68	0.68
Ru	4	—	—	—	—	—	—	0.65	0.65	0.67
Sb	3	—	—	—	—	—	0.71	—	0.90	0.76
	5	—	0.66	—	—	—	0.66	—	—	0.62
Sn	4	—	—	—	—	—	—	0.73	0.74	0.71
Sr	2	—	—	—	1.15	1.05*	—	—	1.27	1.12
Ta	4	—	—	—	—	—	—	0.70	—	—
	5	—	0.68	—	—	—	0.68	—	0.68	0.68
Tc	4	—	—	—	—	—	—	0.70	—	—
Te	4	—	—	—	—	—	—	0.87	0.89	0.70
Ti	3	—	—	—	—	—	0.67	—	0.69	0.76
	4	—	—	—	—	—	—	0.64	0.64	0.68
V	3	—	—	—	—	—	0.64	—	0.65	0.74
	4	—	—	—	—	—	—	0.60	0.61	0.63
	5	—	—	—	—	—	0.59	—	0.4	0.59
W	4	—	—	—	—	—	—	0.68	0.68	0.70
Zn	2	0.73	0.72	0.72	—	—	—	—	0.83	0.74

*) 0,74 in tapiolite; * reduced value.

Table 15

Summary of the cationic radii determined in this paper from the fluorite and antifluorite lattices and the earlier values of **Goldschmidt** (G), **Ahrens** (A) and those given in this paper (S) for the coordination number 6

Ions	Valence	$r_A(S)$ $(CN=8)$					r_A $(CN=6)$		
		AX_2 AOF	A_2O	A_2S	A_2Se	A_2Te	(G)	(A)	(S)
Ac	3	1.25	—	—	—	—	—	1.18	—
Ag	1	—	—	—	—	0.74	1.13	1.26	—
Am	4	1.01	—	—	—	—	—	0.92	—
Ba	2	1.35	—	—	—	—	1.43	1.34	1.31
Ca	2	1.04	—	—	—	—	1.06	0.99	1.01
Cd	2	1.01	—	—	—	—	1.03	0.97	0.94
Ce	3	1.13	—	—	—	—	1.18	1.07	—
	4	1.03	—	—	—	—	1.02	0.94	—
Eu	2	1.19	—	—	—	—	1.24	—	—
Hf	4	0.90	—	—	—	—	0.84	0.78	—
Hg	2	1.07	—	—	—	—	1.12	1.10	0.96
La	3	1.17	—	—	—	—	1.22	1.14	—
Li	1	—	0.68	0.74	0.74	0.74	0.78	0.68	—
Na	1	—	1.09	1.09	1.09	1.09	0.98	0.97	—
Nd	3	1.10	—	—	—	—	1.15	1.04	—
Np	4	1.03	—	—	—	—	—	0.95	—
K	1	—	1.47	1.47	1.47	1.46	1.33	1.33	—
Pb	2	1.24 1.16	—	—	—	—	1.32	1.20	1.18
Pu	3	1.15	—	—	—	—	—	1.08	—
	4	1.02	—	—	—	—	—	0.93	—
Pr	3	1.12	—	—	—	—	1.16	1.06	—
	4	1.02	—	—	—	—	1.00	0.92	—
Ra	2	1.43	—	—	—	—	1.52	1.43	—
Rb	1	—	1.61	1.58	—	—	1.49	1.49	—
Sm	3	1.07	—	—	—	—	1.13	1.00	—
Sr	2	1.18 1.22	—	—	—	—	1.27	1.12	1.15
Tb	4	0.94	—	—	—	—	0.89	0.81	—
Th	4	1.10	—	—	—	—	1.10	1.02	—
U	4	1.05	—	—	—	—	1.05	0.97	—
Y	3	1.03	—	—	—	—	1.06	0.92	—
Yb	2	1.09	—	—	—	—	—	—	—
Zr	4	0.88	—	—	—	—	0.87	0.79	—

REFERENCES

1. J. A. Wasastjerna, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math., **38**, 1, 1923.
2. V. M. Goldschmidt, Geometrische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Skr. Norske Vid.—Akad. Oslo I. Math.—Nat. Kl. No. 2, 1926.
3. L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., **49**, 765, 1927.
4. W. H. Zachariasen, Z. Krist., **80**, 137, 1931.
5. K. Stockar, Helv. Chim. Acta, **33**, 1409, 1950.
6. L. H. Ahrens, Geochimica et Cosmochimica Acta, **2**, 155, 1952.
7. K. Sasvári, Acta Phys. Hung., **11**, 353, 1960.
8. I. Náray-Szabó, Naturwiss., **31**, 466, 1943.
9. Landolt—Börstein, Zahlenwerte und Funktionen *Bd I/4*, Kristalle, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955.
10. A. Magnéli and G. Anderson, Acta Chem. Scand., **9**, 1378, 1955.
11. N. Schönberg, Acta Chem. Scand., **8**. 240, 1954.
12. Werner, H. Baur, Acta Cryst., **9**, 515, 1956.
13. J. W. Stout and Stanley A. Reed, J. Amer. Chem. Soc, **76**, 5279, 1954.
14. K. Brandt, Arkiv Kemi, Min. Geol., **17***A*, No. 15, 1943.
15. L. W. Vernon and W. O. Milligan, Texas J. Science, **1**, 82, 1951.
16. A. Byström, B. Hök and B. Mason, Ark. Kemi, Min. Geol., **15***B*, No. 4, 1941.
17. I. Náray-Szabó, Crystal Chemistry (in Hungarian), Budapest, Mérnöki Továbbképző Intézet, 1944.
18. K. Dihlström, Z. anorg. allg. Chem., **239**, 57, 1938.
19. E. Tavora and F. Peixoto, An. Acad. Brazil Cienc., **23**, No. 4, 449, 1951.
20. A. Magnéli, Acta Chem. Scand., **11**, 28, 1957.
21. A. J. Zaslavskij, Ju. D. Kondrasov and S. S. Tolkacev, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., **75**, 559, 1950.
22. A. Magnéli, Ark. Kemi, Min. Geol., **15***B*, No. 3, 1941.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАДИУСА ИОНОВ

К. ШАШВАРИ

Резюме

На основе принципа плотной упаковки ко многим реальным кристаллическим решеткам, которые почти всегда искажены, имеется возможность сконструировать неискаженную идеальную кристаллическую решетку. В результате искажения реальная решетка обычно больше идеальной, вследствие чего разность объема, падающая на один анион, $\Delta v(x) \geq 0$. В пределах каждой группы ионных соединений, состоящих из тождественных анионов, но из разных катионов, имеющих одинаковые валентность, координацию и ионные радиусы которых лишь мало отличаются, разность объема, падающая на один анион, получается одинаковой. Данное предположение дало возможность для повторного определения радиуса катионов, встречающихся в решетке рутила и родственных ему структурах, далее в решетке Ca F_2, методом, отличающимся от применяемых по настоящее время. Из этого выводится заключение, согласно которому для ионных радиусов катионов, исследуемых в данном опыте, в большинстве случаев наилучшее приближение дают значения Аренса. В других случаях наиболее вероятными следует считать ионные радиусы Голдшмидта, или значения, отличающиеся от данных этими двумя авторами. Наблюдается некоторое расхождение у радиусов ионов в случае кристаллов состава AB_2X_6, в которых двухвалентным катионом является Fe, Co, Ni или Mn. Установлено, что ионные радиусы — скорее фиктивные значения, которые изменяются не только с изменением координационного числа, но и в зависимости от влияния соседних катионов, поляризуемости анионов и от величины отношения числа катионов к числу анионов в кристаллической решетке. Определенные здесь ионные радиусы в сравнении с данными Голдшмидта и Аренса даны в таблице.

ON THE CONSTRUCTION OF THE LATTICE OF IONIC CRYSTALS FROM THE VIEWPOINT OF CLOSE PACKING II. AX_2

By

K. Sasvári

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR CHEMISTRY OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by Z. Gyulai. — Received 27. XI. 1959)

This paper deals with the construction of crystal lattices of ionic compounds of composition AX_2 based on close packing. If the ratio of the ionic radii satisfies the inequality $r_A/r_X \geq 0{,}732$, then the construction is very similar to that of CsCl and the lattice is built up from close-packed ionic planes which contain both the anions and cations, respectively, in the adequate ratio. In this case only one solution is possible, namely the CaF_2 lattice. If the ratio of the ionic radii satisfies the inequality $0{,}732 \geq r_A/r_X \geq 0{,}414$ the solution can be found by investigating several possibilities of uniform cationic distributions in the octahedral cavities of the different spatial close-packed anionic frames which satisfy Pauling's coordination principle. Many such solutions can be found, several of them giving the lattice of rutile and its sister lattices with different chemical composition and cationic distribution, the lattice of brookite and anatase. However, no actual crystal lattices have been found till now, corresponding to some of the possibilities.

The actual crystal lattices are almost always distorted and dilated compared to the ideal ones built by close packing, but for the isotypic lattices forming a group the difference volume associated with one anion has to be the same. With this supposition the author was able to show that a deviation from this rule occurs in the crystal lattices of compounds AB_2X_6 when the divalent A cations are Fe, Co, Ni or Mn. The most serious deviation can be found in the case of Fe. Another deviation can be found in the compounds AAs_2O_6 which has to be attributed to the influence of As^{+5} causing an apparent decrease of the ionic radii of the divalent cations A.

Introduction

The construction of the lattice of ionic crystals of the composition AX_2 may be based on the same principles which have been outlined recently for the composition AX [1]. But in case of the composition AX_2 it cannot any more be required that the arrangement of anions and cations should be geometrically indistinguishable. Rather it may be imagined that only one kind of the ions is building a close-packed ionic framework and mostly the cations are distributed in the cavities of the anionic framework. What kind of ionic arrangement arises in case of this composition depends also on the ratio of ionic radii and this will be the first viewpoint in grouping the lattice types discussed here. Many lattices are built without a strict close packing. In these cases, however, there is an essential change in the chemical bond, and these compounds thus fall outside the scope of this paper.

CaF_2 lattice

If the ratio of the ionic radii satisfies the inequality $1 \geq (r_A : r_X) \geq 0{,}732$ the close-packed ionic planes of the lattice can be built of the two kinds of ions in a ratio corresponding to the chemical composition as shown in the case of CsCl [1]. This can be accomplished in two different ways. The most uniform distribution of the ions in the ionic planes is that of Fig. 1. Here in every second row half of the ionic places are occupied by cations and the remaining ionic rows are entirely occupied by anions. The deformation and superposition of these close-packed ionic planes should be accomplished as in CsCl. In this way we get a unit cell with double edges of the CsCl cell, with eight primitive cubes of anions of which every second is filled with cations. The neighbouring cubes filled with cations have partly common edges and sides, respectively, and this was found not to be the most uniform spatial distribution of the cations.

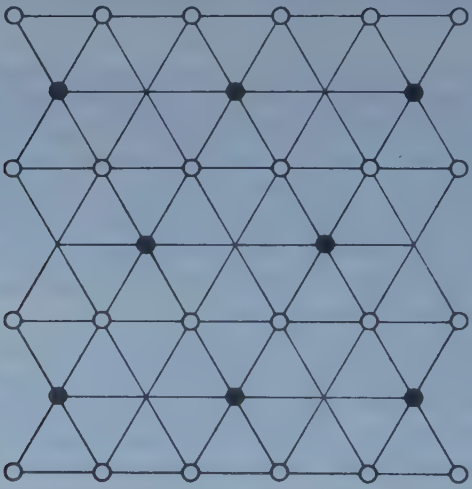


Fig. 1. The most uniform distribution of two different-sized ions in an undistorted close-packed ionic plane, if the ratio of the two kinds of ions (anions and cations) is 2 : 1. In every second row of the ionic places only half of them are occupied by cations

If the cationic arrangement in the close-packed planes is that of Fig. 2, in which every second row of the ionic places is empty or entirely occupied by cations, the superposition of these ionic planes may take place as shown in Fig. 3. Here rows of empty ionic places and such filled with cations, respectively, alternate in the direction perpendicular to the close-packed ionic planes.

The unit cell of this arrangement has the same dimensions as the former and it is the well-known CaF_2 type, in which all the anionic cubes containing cations are shared only by edges. This lattice leads to the actual one by the same distortion which was given in the case of CsCl [1].

The same solution of the problem can be attained also then, if both kinds of ions are building close-packed ionic planes, separately, and are fitted together according to the close packing. Since the cations must have a coordination number of eight, on account of the ratio of ionic radii, one cannot think of a cationic arrangement in the cavities of the close-packed anionic frame. Such a restriction is not known for the anions and therefore there remains the possibility of trying the arrangement of the anions in the cavities of the close-packed cationic frame. Since the number of anions is twice that of cations, the former can only be put in the tetrahedral cavities of the cationic framework. This can be performed theoretically in two different ways.

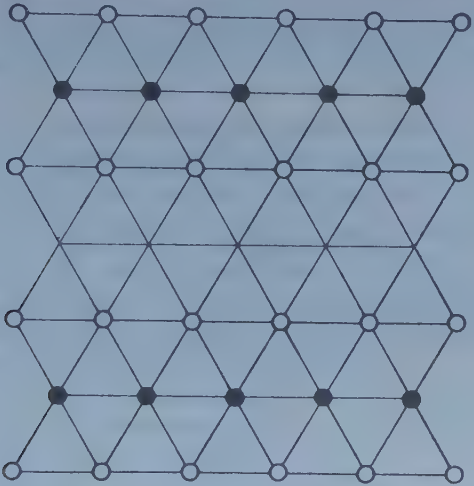


Fig. 2. A second kind of uniform distribution of two different-sized ions in an undistorted close-packed ionic plane in which the ratio of the two kinds of ions (anions and cations) is 2 : 1. Every second ionic row of the ionic places is alternately entirely empty and full of cations

a) If a cubic close packing is assumed, the types of the successive ionic planes can be arranged according to Fig. 4 in which the small and capital letters represent the cationic and anionic planes, respectively. Here the cationic frame is dilated to such an extent, that the anions may occupy a place in the tetrahedral cavities. The anions themselves form two cubic close-packed frames fitted into each other and into the cationic frame, respectively, resulting in a tetrahedral coordination of the anions. In this way the same unit cell is obtained which was given before and agrees with that of CaF_2.

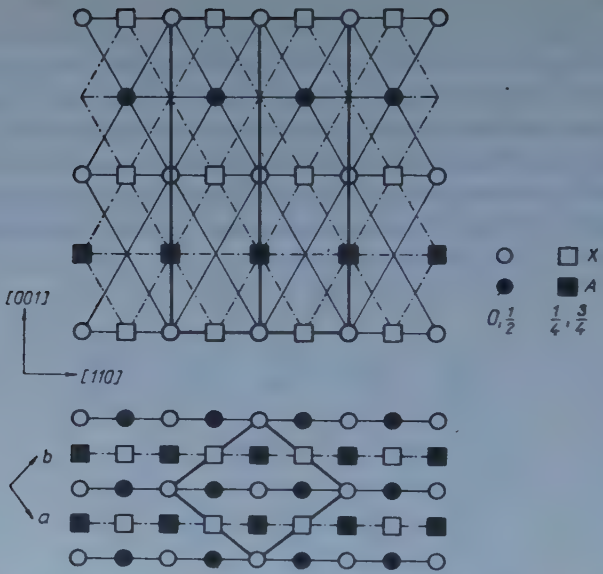


Fig. 3. Superposition of the ionic planes of Fig. 2, giving the most uniform spatial ionic distribution. The two projections allow to recognize the spatial distribution of the ions and the position of the unit cell

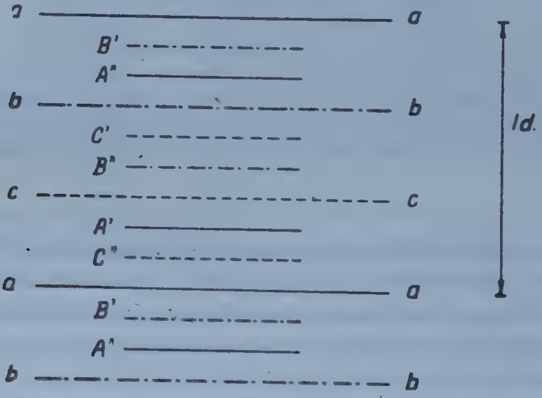


Fig. 4. Superposition of purely cationic and anionic close-packed ionic planes according to cubic close packing if ionic planes of cations and anions are present in the ratio of 1 : 2. The small and capital letters denote the cationic and anionic planes, respectively

b) Another theoretically possible cationic arrangement is a hexagonal one. In this framework the anions occupy all the tetrahedral cavities. But since the tetrahedra have here common sides for each pair, the anions would come in pairs too close to each other, disturbing in this way also the uniform anionic distribution, so that this kind of arrangement must be rejected.

In this way with the ratio of ionic radii given as above, only one ionic arrangement is possible, i. e. the lattice of CaF_2.

In the case of CaF_2 and its sister lattices [2] the polarization effect is small enough and the lattice will be built up without distortion, so that the ionic radii will give immediately the edge of the actual unit cell.

The intermediate lattice of CaF_2 and NaCl

In the lattice of CaF_2 the cations and the anions are building each a cubic close packing fitted into each other according to the tetrahedral coordination of the anions. But the anions and cations can also form a cubic close packing together, if we put still another close-packed ionic plane between the two neighbouring anionic planes of the CaF_2 lattices. This can be accomplished, however, only in the manner of cubic close packing, and in this case the succession of the ionic planes is that of Fig. 5.

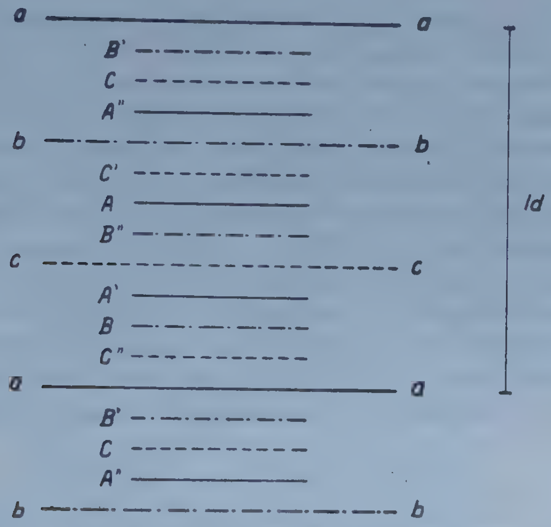


Fig. 5. Superposition of close-packed ionic planes by inserting an ionic plane between the anionic plane pairs of Fig. 4, so that the cationic and anionic planes build together a cubic close-packed frame

If the newly-fitted plane is a cationic one, the crystal lattice will be that of NaCl, but if we put in, in the same manner, a plane of anions, we get the lattice of BiF_3. From the picture of this latter we recognize that the same cations form a CaF_2 lattice with the original anions and a NaCl lattice with the other ones. In other words, we obtain such a lattice in which all kinds of cavities of the close-packed cations are occupied by the same kind of anions. But this lattice can be also regarded as a NaCl lattice in which every second cationic plane is replaced by an anionic one. Thus this lattice may be regarded as an intermediate one between NaCl and CaF_2.

There are several compounds of the composition AX_3 crystallizing in BiF_3-type lattices and Mo_3O is known to have a defective BiF_3 lattice [3]. This lattice type is also without any distortion, and therefore it seems unnecessary to give numerical data of the unit cells measured and calculated.

The crystal lattices of the ionic compounds AX_2 with an octahedral coordination

If the ratio of the ionic radii of compounds AX_2 satisfies $0.732 \geq (r_A : r_X) \geq 0.414$ then the construction of the ionic lattice can be accomplished only by finding the different possibilities for the uniform cationic arrangements in the octahedral cavities of the close-packed anionic framework, satisfying Pauling's coordination principle. Since there are twice as many octahedral cavities as cations, only half of these cavities are occupied by cations. Essentially several solutions are possible depending on the fact whether the close-packed anionic framework is a cubic or a hexagonal one, or what kind of cationic distribution would be accomplished in both of them.

The cationic distribution of the spatial anionic framework can be built up by a successive shifting of a two-dimensional octahedral framework, consisting of the octahedra between two neighbouring close-packed anionic planes. Essentially, in the two-dimensional octahedral framework several kinds of

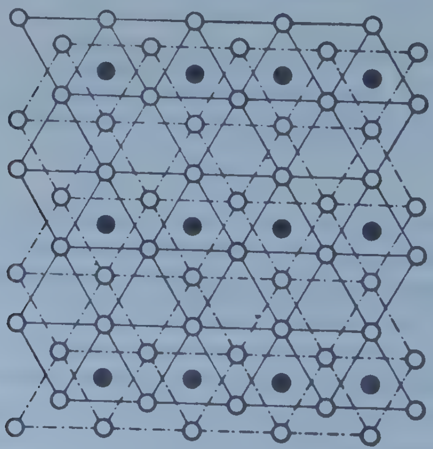


Fig. 6a) Anionic octahedral rows empty and full of cations are interchanging each other. (Known in rutile.)

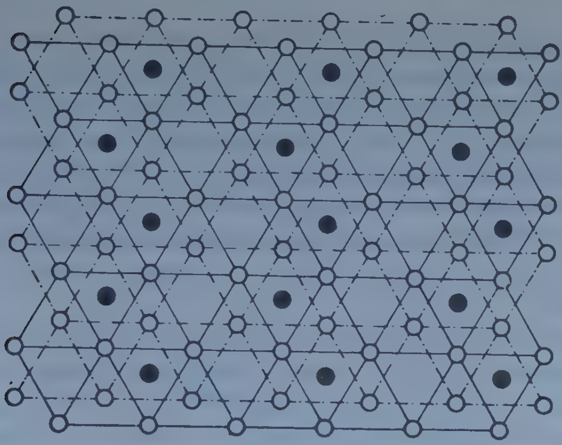


Fig. 6b) **In every octahedral row half the cavities are occupied by cations. (Known in columbite.)**

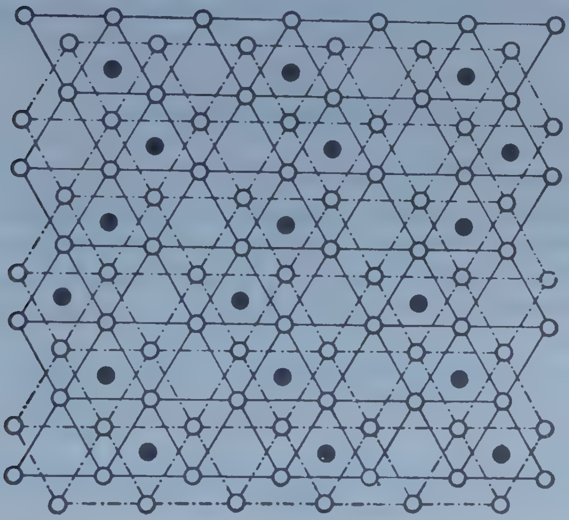


Fig. 6c) In every octahedral row half the cavities are occupied by cations, so that the direction of displacement of cationic rows changes after every second cationic row. (Known in $SbTaO_4$.)

Fig. 6. Octahedral anionic frame of two dimensions with three different cationic distributions, when the ratio of cations ● and anions ○ is 1 : 2

cationic arrangement can be imagined, three of which are pictured in Fig. 6. In one of them (Fig. 6a) octahedral rows entirely empty and full of cations are alternating. In the other two cases (Fig. 6b and 6c) half of the cavities are occupied by cations in every octahedral row, but in two different ways.

All three cationic distributions of Fig. 6 satisfy the condition that in the two-dimensional octahedral frame every octahedron containing a cation is sharing two neighbouring octahedron by edges. So every anion of the two-dimensional octahedral frame belongs to two cations, and therefore to satisfy Pauling's coordination principle, the same cationic distributions in the successive octahedral frames are always shifted relative to each other in such a way, that in the spatial lattice every anion should belong to three cations.

In the sister lattices of the compounds AX_2 having a different chemical composition, e. g. AB_2X_6, the successive octahedral frames can be filled up also by different cations and this leads to further possible crystal modifications (see later).

The grouping of the different sister lattices of rutile can be performed by taking into account the kind of cationic arrangement of the two-dimensional octahedral framework marked by a small Greek letter (α for rutile, β for columbite, γ for $SbTaO_4$ and δ for $PbSb_2O_6$). A capital Latin letter as a second symbol gives the crystal system of the unit cell, and an Arab number indicates the presence of different cations (also the case of one cation with two different valencies) distinguishing also the cases, where the ratio of the several cations is different.

The rutile lattice αT and αM

The succession of the octahedral frames outlined in Fig.6a satisfying Pauling's coordination principle can be given as a first solution of the spatial cationic arrangement according to Fig.7 in the hexagonal close-packed anionic frame. Here perpendicular to the plane of the octahedral frames full and empty octahedral rows alternate. This gives the ionic arrangement of the rutile lattice.

In this lattice (Fig. 7) a rhombic unit cell can be marked out, and with an undistorted close packing the axes of this lattice will be

$$\begin{aligned} a &= 2\sqrt{\frac{2}{3}}\cdot a', \\ b &= \sqrt{3}\cdot a', \\ c &= a', \end{aligned} \tag{1}$$

where a' denotes the distance between two neighbouring anions in the undistorted close-packed anionic frame, which can be computed from the ionic radii according to the equation

$$a' = \sqrt{2}\,(r_A + r_X). \tag{2}$$

The unit cell given in this way is called the ideal one of the rutile lattice. The actual unit cell of the rutile lattice differs somewhat from the ideal one because of the distortion of the lattice. The kind and degree of the distortion is a direct consequence of the characteristic electronic structure and polarizing power of the cation and of the polarizability of the anion.

Every octahedral row in the two-dimensional octahedral frame of the rutile lattice is composed of one cationic and four anionic rows which are all parallel to each other. Among the anionic rows there are two, the anions of which belong to two cations, in contrast to the anions of the other two anionic rows, each of which belongs only to one cation of the selceted octahedral row. The deformation of the rutile lattice is performed so that every cationic row attracts those two anionic rows, the anions of which are belonging to two cations of the cationic row in question. By this deformation the anionic distance in the anionic rows increases from 2.77 Å to 2.89 Å in the case of TiO_2 and at the same time the two attracted anionic rows come closer to each other, so that the distance between them decreases to 2.41 Å and

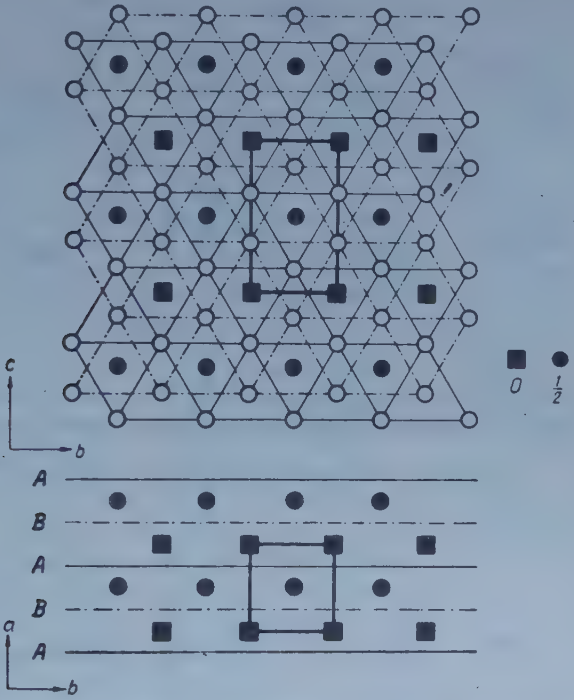


Fig. 7. Superposition of the cationic distribution of Fig. 6a in the hexagonal close-packed anionic frame given in two projections perpendicular and parallel to the close-packed anionic planes. (Rutile lattice.)

this shortened distance is the common edge of the octahedra in the octahedral rows. By this distortion anions of the two attracted anionic rows come also closer to the central cations and the distance of A—X in the lattice of TiO_2 becomes 1.89 Å, instead of 1.96 Å, the sum of the ionic radii. The anions of the other two rows remain, however, at a distance from the cations equal to the sum of the ionic radii. The deformed anionic and cationic rows remain parallel to each other, but the ionic rows become puckered. Fig. 8 gives the projection of the rutile lattice on the plane (001).

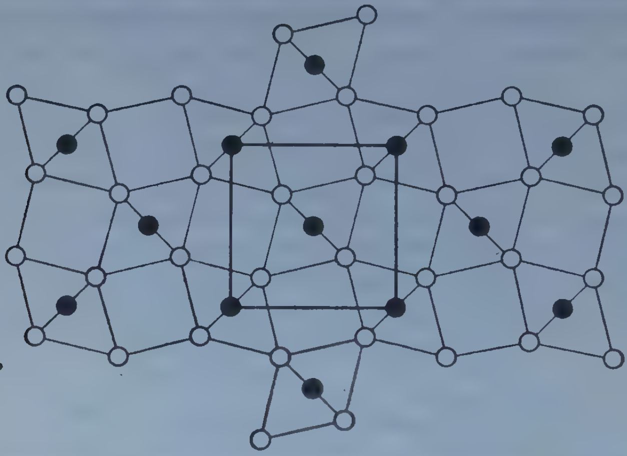


Fig. 8. Actual ionic arrangement of the rutile lattice projected on the plane (001)

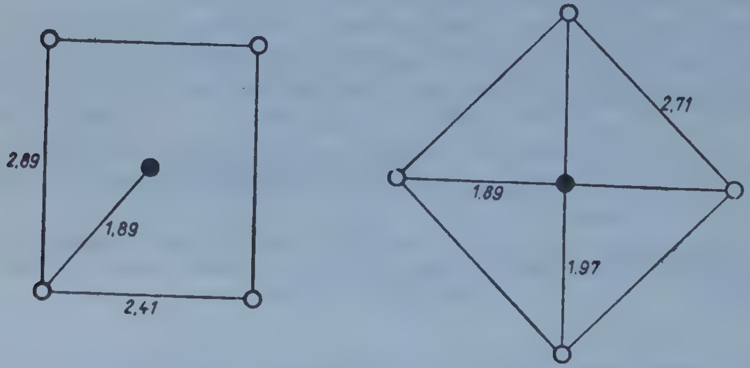


Fig. 9. Two cross sections of an octahedron of the rutile lattice parallel to two different diagonal planes

The ionic arrangement around the cations after deformation is pictured in Fig. 9, giving two cross sections of the TiO_6 octahedron in two diagonal planes. In one of the diagonal planes containing the two common edges of the neighbouring octahedra the four anions are found to be at an equal but shorter distance from the central cation than the further two anions of the octahedron. According to this picture the cationic electron distribution of the rutile lattice seems to have a two-fold rotation axis.

This distorted ionic arrangement and these distances in an octahedron of the rutile lattice can be understood by taking into consideration the pictured electron configuration of the cation, which arises most probably from its individual properties resulting in a partly covalent bond between the ions in the diagonal plane containing the common edges of the octahedra. The mostly ionic bond, however, causes the increase of the anionic distances in the direction parallel to the octahedral rows, as a consequence of repulsion of the neighbouring cations.

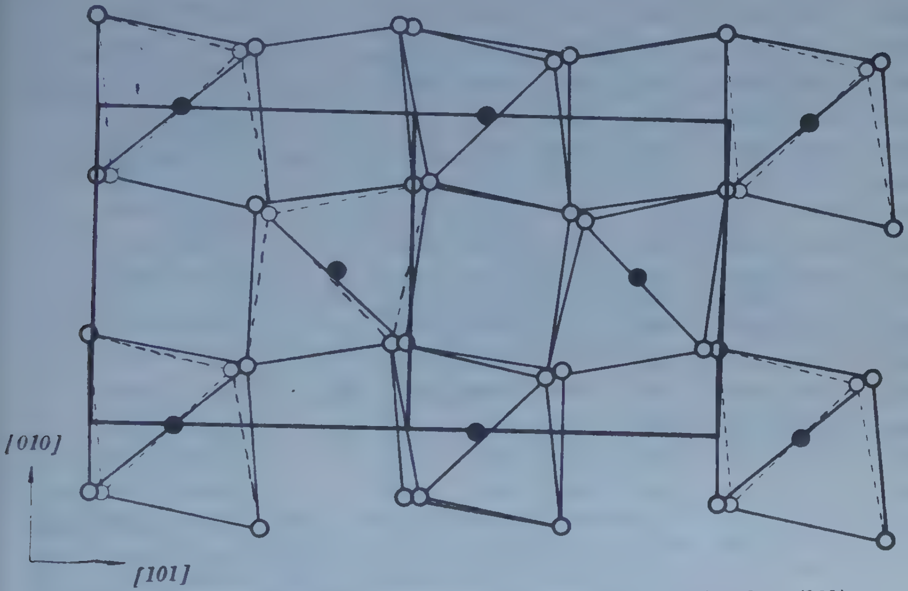


Fig. 10. The actual ionic arrangement of WO_2 projected on the plane (101)

The distortion caused in the rutile lattice by the cation results in a tetragonal unit cell instead of the ideal rhombic one, and this is the case in most compounds isotypic with TiO_2, which are listed in Table 1. There the axes of the actual and ideal unit cell are given, which latter have been computed from the ionic radii corrected by the author and published in another paper [4]. The distortion of the lattice is comparatively small, but causes a slight expansion of the actual lattice compared with the ideal one.

The last five compounds of Table 1 [5] show some deviations from the others. Here around the cations such a regular deviation from the spherical

Table 1

Data of the ideal and actual crystal lattice of compounds AX_2 with structure of rutile and sister lattice of rutile

Compounds	r_A+r_X (Å)	Ideal lattice				Actual lattice				ΔV %
		a_i(Å)	b_i(Å)	c_i(Å)	V_i(Å³)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V_m(Å³)	
TiO_2	1.96	4.53	4.80	2.77	60.24	4.594	—	2.959	62.45	3.5
NbO_2	2.015	4.64	4.92	2.84	65.45	4.78	—	2.966	67.77	3.4
CrO_2	1.89	4.36	4.63	2.67	54.01	4.42	—	2.866	55.99	3.5
MnO_2	1.88	4.34	4.61	2.66	53.16	4.39	—	2.866	55.23	3.7
RuO_2	1.97	4.55	4.83	2.79	61.16	4.52	—	3.116	63.66	3.9
OsO_2	1.99	4.60	4.87	2.81	63.04	4.52	—	3.196	65.30	3.5
IrO_2	1.97	4.55	4.83	2.79	61.16	4.50	—	3.146	63.71	4.0
GeO_2	1.88	4.34	4.61	2.66	53.16	4.395	—	2.860	55.24	3.8
SnO_2	2.05	4.73	5.02	2.90	68.86	4.737	—	3.185	71.47	3.7
PbO_2	2.15	4.97	5.27	3.04	79.51	4.94	—	3.377	82.41	3.5
TeO_2	2.19	5.06	5.36	3.10	84.03	4.80	—	3.778	87.05	3.5
TaO_2	2.015	4.64	4.92	2.84	65.45	4.709	—	3.065	67.97	3.7
MgF_2	2.01	4.64	4.92	2.84	64.96	4.625	—	3.052	65.28	0.5
MnF_2	2.14	4.94	5.24	3.03	78.40	4.88	—	3.317	78.99	0.7
FeF_2	2.08	4.80	5.09	2.94	71.99	4.68	—	3.307	72.43	0.6
CoF_2	2.065	4.78	5.07	2.93	70.44	4.71	—	3.196	70.90	0.6
NiF_2	2.05	4.73	5.02	2.90	68.92	4.72	—	3.116	69.42	0.7
PdF_2	2.18	5.03	5.34	3.08	82.88	4.956	—	3.389	83.24	0.6
ZnF_2	2.06	4.76	5.05	2.91	69.93	4.73	—	3.146	70.39	0.7
VO_2	1.92	5.43	4.43 $\beta = 120°$	5.43	113.25	5.743	4.517 β=122,61°	5.375	117.46	3.7
MoO_2	1.99	5.63	4.60 $\beta = 120°$	5.63	126.09	5.584	4.842 β=120,94°	5.608	130.05	2.9
WO_2	2.00	5.66	4.62 $\beta = 120°$	5.66	128.00	5.565	4.892 β=120,69°	5.650	132.28	3.1
TcO_2	2.02	5.71	4.66 $\beta = 120°$	5.71	131.88	5.53	4.79 β=120°	5.93	136.03	3.3
ReO_2	1.98	5.60	4.57 $\beta = 120°$	5.60	124.20	5.562	4.838 β=120,87°	5.561	128.45	3.4

symmetry can no longer be recognized as in the other cases. Consequently the distorted anionic planes are less wavy (Fig. 10).

In consequence of distortion the symmetry of the lattice will be here monoclinic instead of tetragonal. The axes of the hexagonal unit cell in the ideal hexagonal close-packed anionic frame can be given by

$$a = 2 \cdot a' ,$$
$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a' . \tag{3}$$

According to Table 1 the monoclinic unit cell can be derived from the ideal hexagonal one by slightly changing the hexagonal axes and angle.

The speciality of this lattice can be seen again in the octahedral rows of the framework, in which the cations of the successive octahedra are no more equidistant as in rutile, but shorter and longer distances are succeeding each other. Accordingly, also the successive common edges are different, longer where the cations are closer and vice versa, as it is pictured in Fig. 11. As Magnéli [5] pointed out first, the cations are building pairs at a distance of about 2.50 Å in the direction of the octahedral rows of the crystal lattice of WO_2. There seems to be a partly covalent bond between the two cations forming a pair and a repulsion between the cations of two neighbouring pairs, thus showing an ionic character in this direction. The anionic distance is increased to some extent along the common edge inside the pairs, and slightly decreased along the common edge between the octahedral pairs

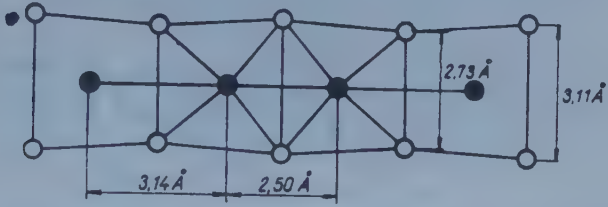


Fig. 11. Cross section and connection of four neighbouring octahedra in the lattice of WO_2

The values of ΔV in Table 1 show the volume differences of the unit cells of the actual and ideal lattices. These amount to approximately 3 per cent in all cases, when the anion is oxygen, but are nearly zero for the anion of fluorine. This phenomenon will be obvious if we consider the fact that the fluorine ion is practically unpolarizable compared with oxygen. The deviation of the values of ΔV inside of both groups of compounds may be attributed to the fact that the ionic radii can be determined only to two decimals, and to errors in the determination of the crystal axes.

The sister lattice of rutile with the composition ABX_4 αTl

The substitution of the cations in the rutile lattice can be of more than one kind. One of these possibilities results in the composition ABX_4. Here the sum of the electrostatic valencies of the cations has to be eight and the radii of these cations may not differ significantly. In every case the substitution may be ordered or statistically disordered. In the latter case the unit cell remains the same as in rutile and the axes of the ideal unit cell can be calculated by equation (1), but using an averaged cationic radius computed from the two actual ones. At present only the statistically disordered substitution is known. The compounds (6, 7, 8) crystallizing in this lattice are listed in Table 2. The differences of the volumes belonging to actual and ideal unit cells approximate here 4 per cent, which is slightly higher than in the lattice of rutile with the composition AX_2. This may be a consequence of the difference in the size and valency of the cations.

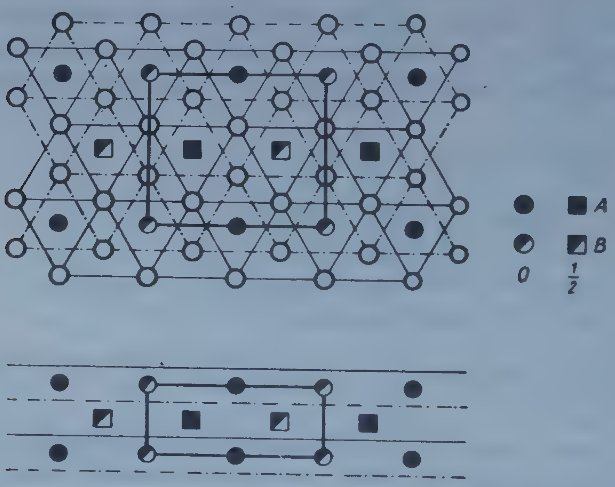


Fig. 12a) The places of cationic rows are occupied alternately by *A* and *B* cations

Ordered cationic arrangements in the hexagonal close-packed anionic frame can be established for the chemical composition in question, theoretically, in three different ways, which are shown in Figs. 12a–c. There are given two different projections and the outlined axes of the unit cells. In every three cases PAULING's coordination principle is satisfied only in average for the unit cell. Up till now no compounds ABX_4 have been found crystallizing with an ordered cationic arrangement of the rutile distribution.

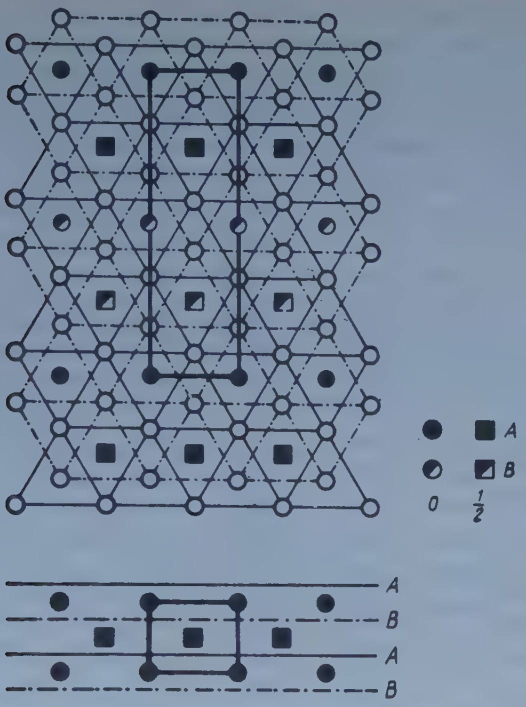


Fig. 12b) Cationic rows of *A* and *B* cations are succeeding each other

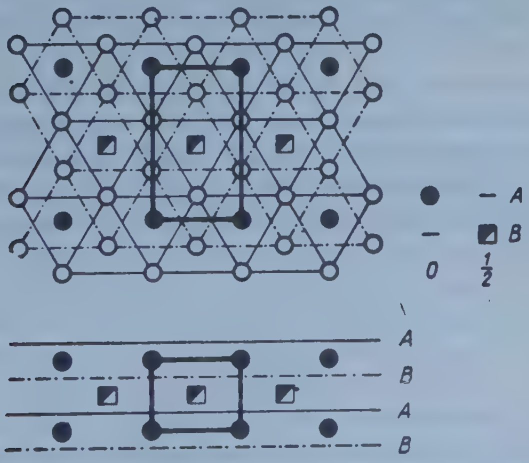


Fig. 12c) Two-dimensional octahedral frames filled up alternately with cations *A* and *B*, respectively

Fig. 12. Ionic arrangement of the sister lattice of rutile with ordered cationic distribution of the compounds ABX_4. Two projections with outlined unit cell

Table 2

Data of the ideal and actual crystal lattice of compounds ABX_4 having a sister lattice of rutile

Compounds	r_A+r_X (Å)	Ideal lattice				Actual lattice			ΔV %
		a_i(Å)	b_i(Å)	c_i(Å)	V_i(Å^3)	a(Å)	c(Å)	V_m(Å^3)	
$AlSbO_4$	1.935	4.47	4.74	2.74	57.96	4.519	2.967	60.59	4.3
$CrNbO_4$	1.98	4.57	4.85	2.80	62.10	4.644	3.011	64.94	4.4
$CrTaO_4$	1.98	4.57	4.85	2.80	62.10	4.635	3.015	64.77	4.1
$CrSbO_4$	1.97	4.55	4.83	2.79	61.16	4.586	3.048	64.10	4.6
$FeNbO_4$	2.00	4.62	4.90	2.83	64.00	4.69	3.06	67.31	4.9
$FeTaO_4$	1.995	4.61	4.89	2.82	63.52	4.681	3.048	66.79	4.9
$FeSbO_4$	1.975	4.56	4.84	2.79	61.63	4.632	3.017	64.73	4.8
$RhNbO_4$	1.995	4.61	4.89	2.82	63.52	4.695	3.020	66.57	4.6
$RhTaO_4$	1.995	4.61	4.89	2.82	63.52	4.693	3.026	66.65	4.7
$RhSbO_4$	1.99	4.60	4.87	2.81	63.04	4.610	3.106	66.01	4.5
$RhVO_4$	1.995	4.51	4.79	2.76	59.78	4.616	2.932	62.47	4.3
$GaSbO_4$	1.97	4.55	4.83	2.79	61.16	4.60	3.04	64.33	4.9
$MnSbO_4$	2.01	4.64	4.92	2.84	64.96	4.68	3.13	68.55	5.2
$TiVO_4$	1.95	4.50	4.78	2.76	59.32	4.58	2.95	61.88	4.1
$SbVO_4$ $VSbO_4$	1.97	4.55	4.83	2.79	61.16	4.58	3.06	64.19	4.7

The sister lattice of rutile AB_2X_6 (trirutile) αT2

Another substitution of the cation in the rutile lattice can be accomplished also according to the composition AB_2X_6. A statistical, disordered arrangement of the cations in the hexagonal close-packed framework would lead to the unit cell of rutile. These molecules with whole numbers, however, do not fit in this unit cell and therefore this possibility must be rejected. Ordered cationic arrangements can be performed in three different ways.

a) As a first solution the cationic rows of the rutile lattice may consist of the two kinds of cations alternating in a ratio corresponding to the chemical composition. In this ionic arrangement, pictured in Fig. 13a, the axes of the unit cell will be

$$\begin{aligned} a &= 2\sqrt{\frac{2}{3}}\cdot a',\\ b &= \sqrt{3}\cdot a',\\ c &= 3\cdot a'. \end{aligned} \tag{4}$$

Here in order to determine the numerical value of a' the mean cationic radius has to be calculated by weighted averaging according to which it will be

$$\bar{r}_A = \frac{r_A + 2\cdot r_B}{3}. \tag{5}$$

This unit cell (enlarged three times in the direction of the axis *c)* is sometimes called "trirutile".

The compounds crystallizing in this lattice [8, 9, 10] are listed in Table 3. The differences between the volumes of the actual and ideal lattices are larger than in the former case in accordance with the greater discrepancy between the radii and valencies of the different cations, causing a larger distortion of the lattice.

Table 3

Data of the ideal and actual crystal lattice of compounds AB_2X_6 having a sister lattice of rutile

Compounds	$\bar{r}_A + r_X$ (Å)	Ideal lattice				Actual lattice				ΔV %
		a_i(Å)	b_i(Å)	c_i(Å)	V_i(Å³)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V_m(Å³)	
$ZnSb_2O_6$	2.00	4.62	4.90	8.49	192.00	4.67	—	9.26	201.95	4.9
$MgSb_2O_6$	1.99	4.60	4.87	8.44	189.13	4.64	—	9.23	198.72	4.8
$FeSb_2O_6$	2.01	4.64	4.92	8.53	194.89	4.63	—	9.21	197.43	1.3 !
$CoSb_2O_6$	2.007	4.63	4.92	8.51	194.02	4.65	—	9.27	200.44	3.2 !
$NiSb_2O_6$	2.00	4.62	4.90	8.49	192.00	4.64	—	9.20	198.07	3.1 !
$MgTa_2O_6$	2.003	4.63	4.91	8.50	192.87	4.71	—	9.20	204.09	5.5
$FeTa_2O_6$	2.023	4.67	4.96	8.58	198.70	4.68	—	9.16	200.63	1.0 !
$CoTa_2O_6$	2.02	4.67	4.95	8.57	197.82	4.74	—	9.18	206.25	4.1
$NiTa_2O_6$	2.013	4.65	4.93	8.54	195.77	4.71	—	9.12	202.32	3.2 !
$CuSb_2O_6$	1.993	4.60	4.88	8.46	189.99	4.63	4.63 $\beta = 88{,}5°$	9.30	199.30	4.7
$FeTa_2O_6$ .... (tapiolite)	2.023	4.67	4.96	8.58	198.70	4.754	—	9.23	208.60	4.7

In the case of compounds with the divalent cations of Fe the values of ΔV become surprisingly small, and this decrease has been found also in those crystals in which the divalent cations are Co and Ni, respectively, though in the latter two cases the effect is not so marked as in case of Fe. This discrepancy seems to arise from the fact that in the lattices of $FeSb_2O_2$ and $FeTa_2O_6$ the Fe ion, which prefers to appear rather as trivalent than divalent, will be a trivalent one [4]. In the same manner the Ni^{+2} and Co^{+2} cations are also changed into trivalent ones in the case of the other compounds in question, but because of a reduced change in the difference volume here only a partial substitution takes place. A justification of this explanation seems to be given by the mineral tapiolite (8), the last compound in Table 3, containing Fe as divalent cation and showing an appropriate value of ΔV. Actually tapiolite has the chemical composition of (Fe, Mn) $(Ta, Nb)_2O_6$, but as Mn and Nb are present only as contaminations we are right also in taking the formula

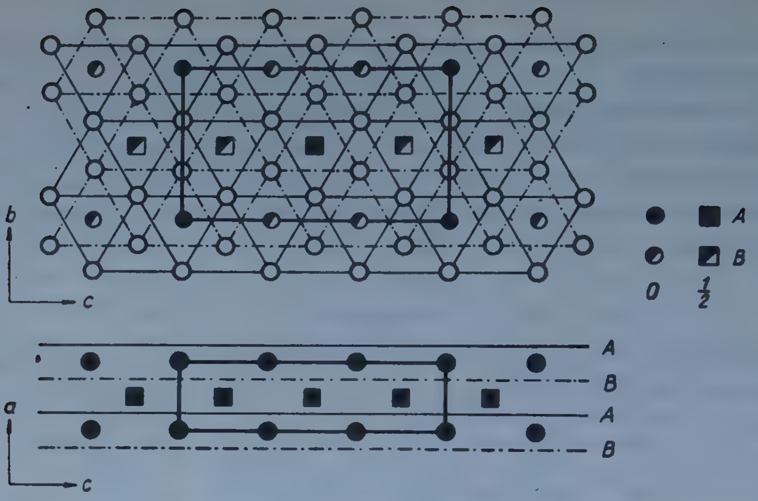


Fig. 13a) The places of cationic rows are occupied by two kinds of cations A and B in a ratio of 1 : 2.

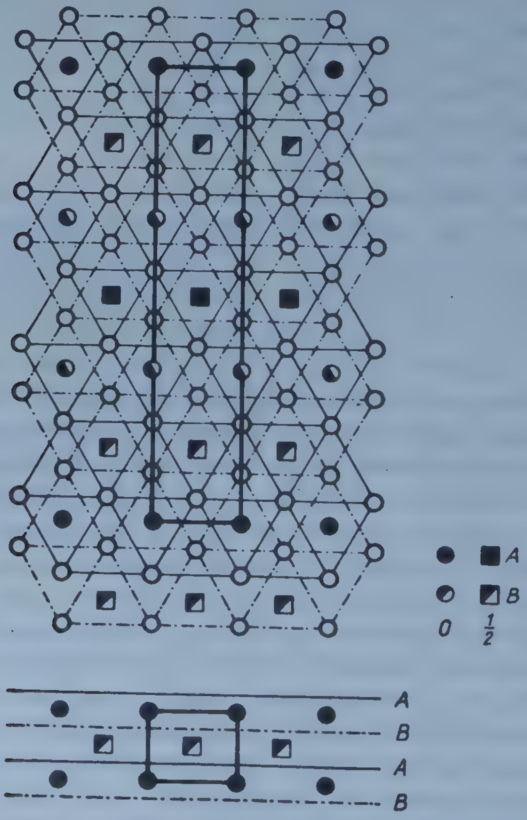


Fig. 13b) Cationic rows of A and B cations, respectively, are succeeding each other in the ratio 1 : 2.

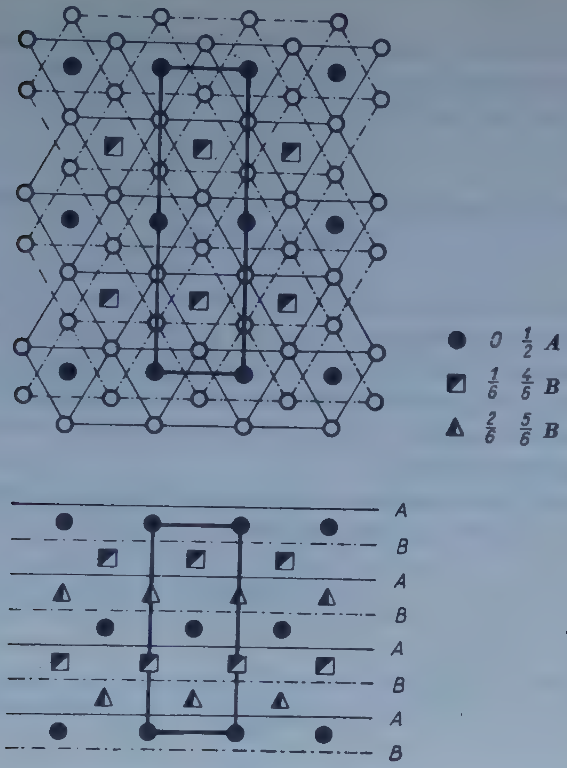


Fig. 13c) Two-dimensional octahedral frames filled up with cations A and B, respectively, are succeeding each other in the ratio 1 : 2

Fig. 13. Ionic arrangement of the sister lattice of rutile with ordered cationic distribution of the compounds AB_2X_6 in two projections and with outlined unit cell. Where in the projections the two kinds of cations are covering each other, only one of them is pictured, but from the two projections the distribution can be recognized unambiguously.

$FeTa_2O_6$. Experiments are going on to establish the conditions under which the related compounds can be preparaed by solid phase reactions with di- or trivalent Fe, Ni, Co and Mn ions, and what kind of alterations in the structure follows on the change of valency.

b) The second way to arrange the cations is pictured in Fig. 13b, where the cationic rows consist of one kind of cations, and two rows of different cations alternate in the ratio corresponding to the chemical composition. The unit cell will be increased here three times in the direction of the axis *b* compared with the rutile lattice.

c) A third cationic arrangement can be given according to Fig. 13c, in which every two-dimensional octahedral frame contains only one kind of cations and such frames of two different kinds of cations are succeeding each other in the ratio corresponding to the chemical composition. In this case the unit cell is increased in the direction of the axis *a* compared to rutile.

In the two latter cases PAULING's coordination principle is satisfied only in average for the unit cell and up to now no compound has been found to crystallize in these lattices.

The sister lattice of rutile with the composition AX_2 and cationic distribution of columbite βO

Taking the two-dimensional cationic distribution of Fig. 6b for the chemical composition AX_2 this may be shifted in the successive two-dimensional octahedral frames of the hexagonal close-packed anionic frame according to Fig. 14. Since this cationic arrangement was found first in the columbite lattice the author suggests to use this denomination even then, when the chemical composition is AX_2.

In this ionic arrangement a rhombic unit cell can be marked out, the axes of which are given by the equations

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{3}\cdot a', \\ b &= 2\cdot a', \\ c &= \sqrt{\frac{8}{3}}\cdot a'. \end{aligned} \tag{6}$$

The connection of the neighbouring octahedra is here substantially the same as in the rutile lattice. The common edges, however, are no more symmetrical to the central cations, but asymmetrical as it is shown in Fig. 15. This requires another kind of asymmetrical electron distribution of the cations, differing from that in the monoclinic rutile modification. The linear octahedral rows are changed to zigzag octahedral strings [13], in which, however, equidistant short metal-metal distances are found and the common edges are all equally long.

This cationic distribution is known at present in the crystal lattice of only two compounds of the composition AX_2, whose structure has been determined recently [11, 12] and the data of which are listed in Table 4. It is intersting that these compounds crystallize also in the rutile lattice with a monoclinic unit cell and in the case of ReO_2 it can be produced from the rutile modification by heat treatment at a temperature above 300° C [13] and exists also at room temperature as a stable modification.

By the transformation of rutile to columbite modification the volume of the unit cell becomes smaller, giving evidence of a greater stability of the new cationic arrangement. Most probably that is the reason for the insignificantly small value of the difference volume shown in Table 4.

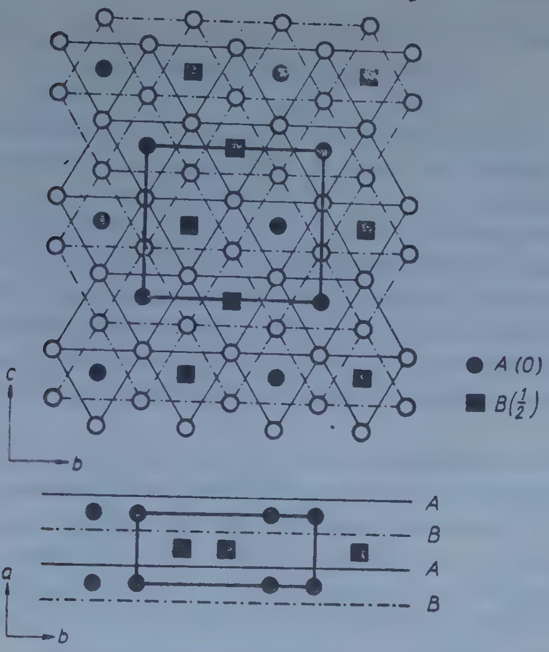


Fig. 14. The ionic arrangement of the sister lattice of rutile for the chemical composition AX_2 and the two-dimensional cationic arrangement of columbite (Fig. 6b) in two projections with the outlined unit cell (ReO_2)

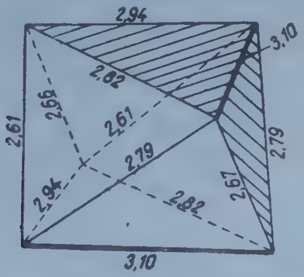


Fig. 15. An octahedron of the lattice of Fig. 14 showing the length of the edges and the relative positions of the two edges (thick dark lines) which are common to the neighbouring octahedra

Table 4

Data of the ideal and actual crystal lattice of compounds AX_2 having a sister lattice of rutile and a cationic distribution of columbite

Compounds	r_A+r_X (Å)	Ideal lattice				Actual lattice				ΔV %
		a_i(Å)	b_i(Å)	c_i(Å)	V_i(Å³)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V_m(Å³)	
ReO_2	1.98	4.85	5.60	4.57	124.20	4.810	5.643	4.601	124.88	0.5
PbO_2	2.15	5.27	6.08	4.97	59.01	4.94	5.94	5.49	161.10	1.3

The sister lattice of rutile with the composition AB_2X_6 and cationic distribution of columbite $\beta O2$

In this second kind of cationic distribution the substitution of the cation by others is also possible according to both chemical compositions of ABX_4 and AB_2X_6 as it is known in the case of rutile.

With the composition ABX_4 a statistical distribution of the cations leads to the unit cell with the dimensions of ReO_2. The ordered cationic distribution, however, can be imagined in three different ways pictured in Fig. 16a—c. In all three latter cases **Pauling**'s coordination principle is satisfied only in average for the unit cell. Till now no substance has been found showing the composition ABX_4 and crystallizing with the cationic distribution of columbite.

In case of the composition AB_2X_6 theoretically again only the ordered cationic distribution is possible, which can have three different modifications, pictured in Fig. 17, where the unit cell is always outlined. In all three cases **Pauling**'s coordination principle is satisfied only in average for the unit cell. In spite of that there exist several compounds of the composition AB_2X_6 [6] crystallizing with the cationic arrangement of Fig. 17c, the compounds of which are listed in Table 5.

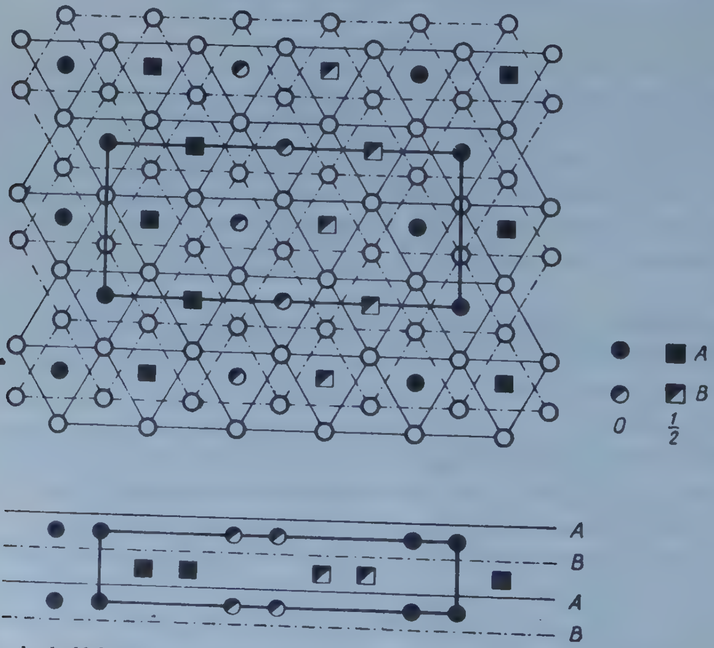


Fig. 16a) In the half-filled octahedral rows the two kinds of cations are succeeding each other.

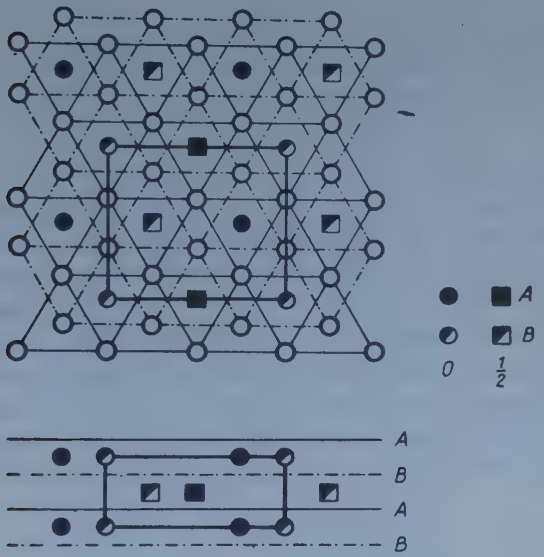


Fig. 16 b) Half-filled octahedral rows of alternately cations A and B, respectively

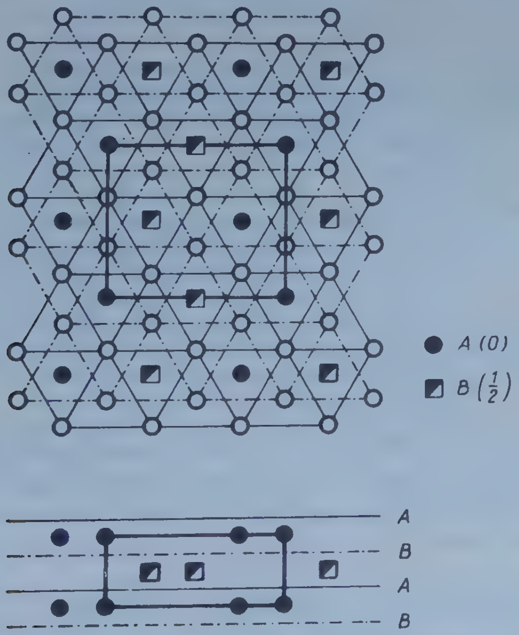


Fig. 16c) The successive octahedral frames are filled up alternately with cations A and B, respectively

Fig. 16. Ionic arrangement of sister lattices of rutile with the composition ABX_4 having the cationic arrangement of columbite with an ordered distribution. There are two projections with the outlined unit cell

Table 5

Data of the ideal and actual crystal lattice of compounds AB_2X_6 having a sister lattice of rutile and a cationic distribution of columbite

Compounds	$\bar{\bar{r}}_A+r_X$ (Å)	Ideal lattice				Actual lattice				ΔV %
		a_i(Å)	b_i(Å)	c_i(Å)	V_i(Å^3)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V_m(Å^3)	
$MgNb_2O_6$	2.003	13.88	5.67	4.91	385.73	14.21	5.675	5.027	405.39	4.8
$FeNb_2O_6$	2.023	14.02	5.72	4.96	397.40	13.99	5.626	5.002	393.70	−0.9 !
$MnNb_2O_6$	2.04	14.13	5.77	5.00	407.50	14.42	5.776	5.091	424.03	3.9
$CoNb_2O_6$	2.02	13.99	5.71	4.95	395.64	14.15	5.711	5.046	407.77	3.0 !
$NiNb_2O_6$	2.013	13.95	5.69	4.93	391.54	14.04	5.671	5.023	399.94	2.1 !
$ZnNb_2O_6$	2.013	13.95	5.69	4.93	391.54	14.21	5.725	5.046	410.50	4.6
$MnTa_2O_6$	2.04	14.02	5.77	5.00	407.50	14.44	5.760	5.102	424.36	4.0
$ZnTa_2O_6$	2.013	13.95	5.69	4.93	391.54	14.11	5.692	5.068	407.03	3.8
$MnSb_2O_6$ (Columbite)	2.027	14.04	5.73	4.97	399.76	14.21	5.746	5.116	417.72	4.3

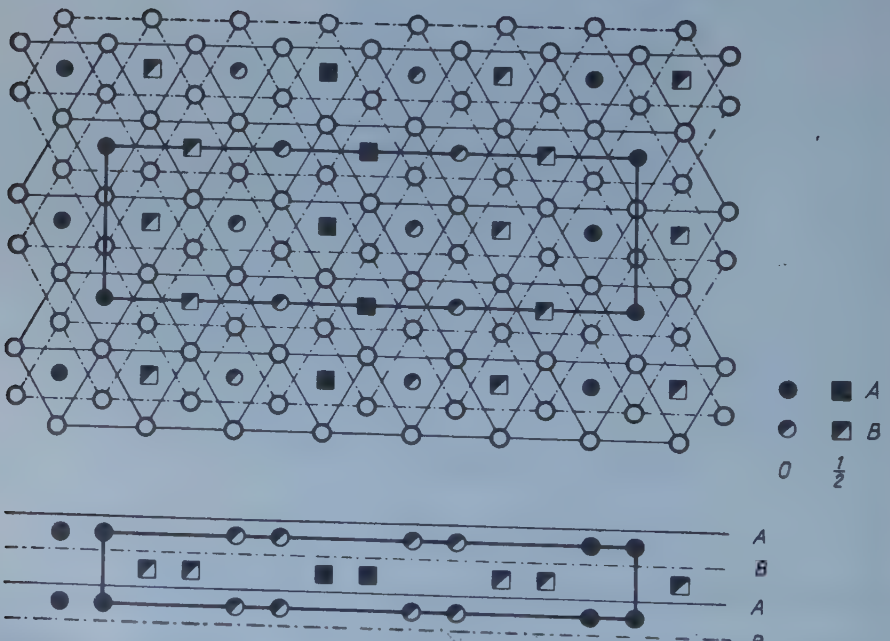


Fig. 17a) In the half-filled octahedral rows the two kinds of cations are succeeding each other in the ratio 1 : 2

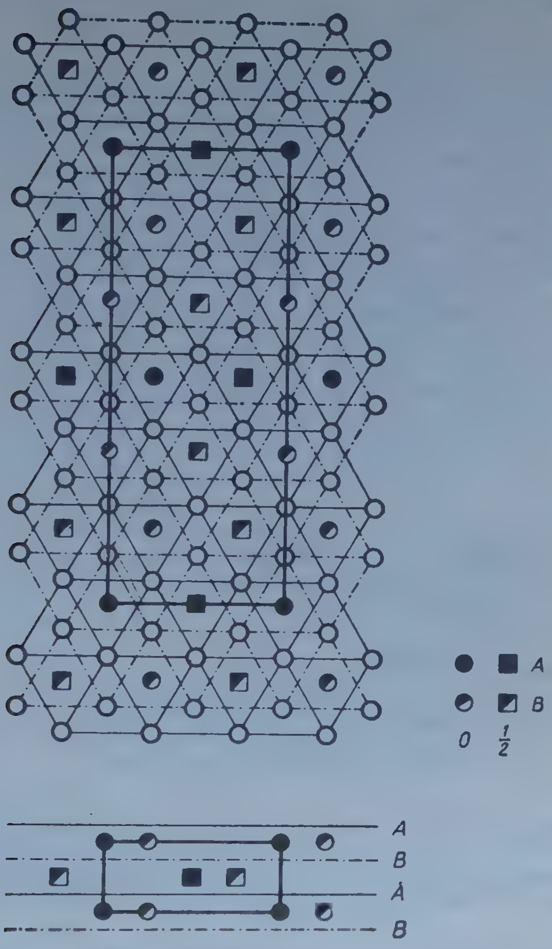


Fig. 17b) In each octahedral frame half-filled cationic rows containing only cations A or B are succeeding each other in the ratio 1 : 2

In the modification of Fig. 17c the cavities of the individual octahedral frames are occupied by only one kind of cations and so two kinds of octahedral frames are alternating in a ratio corresponding to the chemical composition. The axes of the ideal unit cell of this ionic arrangement are given by the equations

$$a = 6\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a' \,,$$
$$b = 2 \cdot a' \,, \tag{7}$$
$$c = \sqrt{3} \cdot a' \,,$$

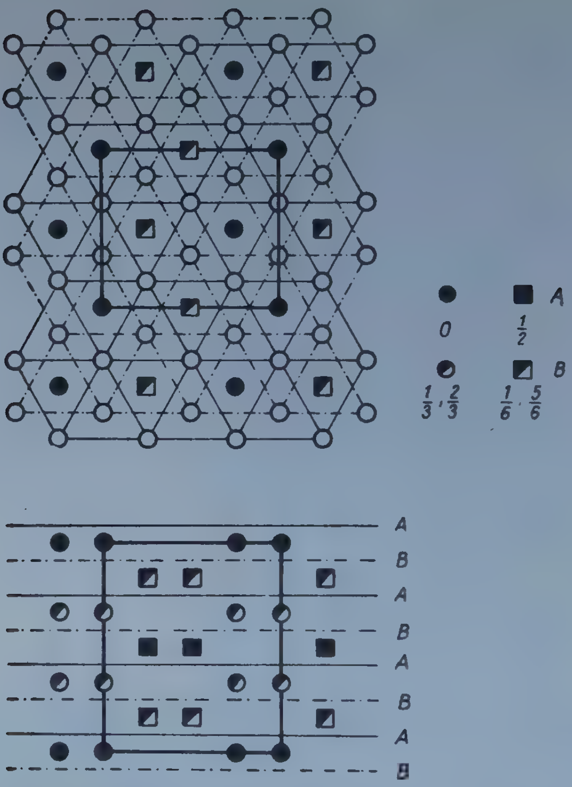


Fig. 17c) The successive half-filled octahedral frames contain only one kind of cation and such frames of cations A and B alternate in the ratio 1 : 2 ($MgNb_2O_6$)

Fig. 17. Ionic arrangement of sister lattices of rutile with the composition AB_2X_6 having the cationic arrangement of columbite with an ordered distribution. There are two projections with the outlined unit cell

where a' has to be calculated again on the basis of the averaged cationic radius (weighted averaging according to equation 5). The crystal axes calculated in this way approximate the measured ones very well and the differences between the volumes of the actual and ideal unit cell show an almost constant value. A larger deviation, however, occurs again, in some cases when the divalent cations are Fe, Co, Ni or Mn. This phenomenon has most probably the same cause as that which seems to have been found for the former cases. The deformation of this lattice differs slightly from that of ReO_2, in consequence of the fact that the cationic distances in the zigzag octahedral strings, being 2.61 Å in the columbite lattice of ReO_2, are here increased to 3.07 and 3.24 Å for the di- and pentavalent cations, respectively.

The sister lattice of rutile with the composition ABX_4 and the cationic distribution of stibiotantalate $\gamma 01$

The two-dimensional cationic distribution of Fig.6c can be shifted in the successive two-dimensional octahedral frames of the hexagonal close-packed anionic frame according to Fig. 18. Here a rhombic unit cell can be marked out, the axes of which are

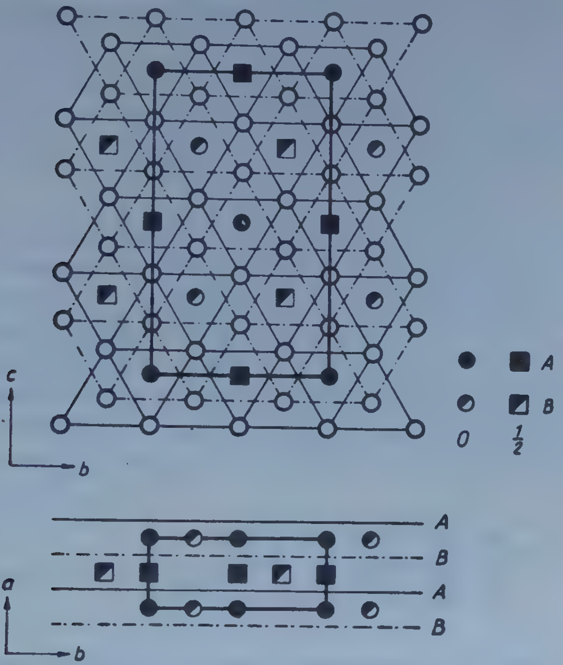


Fig. 18. The superposition of the two-dimensional cationic distribution of Fig. 6c in the hexagonal close-packed anionic frame given in two projections and outlined in it the size and position of the unit cell for the compounds ABX_4 ($SbTaO_4$)

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot a' , \\ b &= 2 \cdot a' , \qquad (8) \\ c &= 2\sqrt{3} \cdot a' . \end{aligned}$$

This unit cell is enlarged twice in the direction of the axis a of ReO_2, being here the axis c.

With this cationic distribution there occur octahedral strings similarly to the previous case but altered in such a way that half of the octahedra are

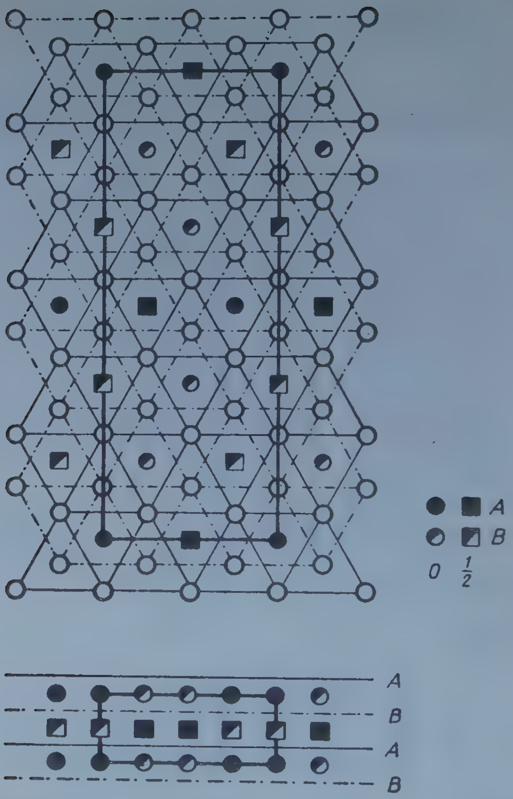


Fig. 19. Ionic arrangement of the sister lattice of rutile with the composition AB_2X_6 having a columbite-like cationic distribution, where the direction of displacement of cationic rows changes after every third cationic row

joined to their two neighbours by edges symmetric to the central cation, as it was shown in rutile, and in the other half of the octahedra the common edges are lying asymmetrically to the central cation, alike to columbite. Since it can be hardly imagined that the same cation will show different behaviour in the same lattice and under the same circumstances, it seems to be evident that only such compounds will crystallize in this lattice in which two different cations are present in equal numbers. Indeed, the two compounds [14] which are known to crystallize in this lattice (Table 6) support this suggestion. It is true, that in Sb_2O_4 the same element is present, but with two different valencies 3 and 5, respectively, which may allow an appearance of two different kinds of joinings between the octahedra by edges. In both compounds of Table 6 the common edges lying symmetrically belong always to the octahedra containing the trivalent cation. It has to be mentioned that here the PAULING's coordination principle is satisfied only in average for the unit cell.

Table 6

Data of the ideal and actual crystal lattice of compounds ABX_4 having a sister lattice of rutile and a cationic distribution of $SbTaO_4$

Compounds	$\bar{\bar{r}}_A+r_X$ (Å)	Ideal lattice				Actual lattice				ΔV %
		a_i(Å)	b_i(Å)	c_i(Å)	V_i(Å³)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V_m(Å³)	
$SbTaO_4$	2.015	4.65	5.70	9.87	261.80	4.926	5.553	11.804	322.89	18.9
Sb_2O_4	2.005	4.63	5.67	9.82	257.92	4.814	5.435	11.784	308.32	16.3

The difference in joining of octahedra will, most probably, be the cause of the very strong deformation and dilatation of the lattice in the direction of the axis c and the very significant difference between the volumes of the actual and ideal unit cells.

Also in the case of compounds with the composition AB_2X_6 it is realizable that, referred to two kinds of cations, common edges of neighbouring octahedra would show a different position, if the cationic arrangement of Fig. 19 is taken into account. Compounds crystallizing with such structure have not been found up till now.

The sister lattice of rutile with the composition AB_2X_6 and the cationic distribution of $PbSb_2O_6$ δH2

For the compounds of the composition AB_2X_6 it is possible to give a cationic distribution quite different from the former ones by filling alternately cations A into a third of the octahedral cavities being in one of the two-dimensional octahedral frames and cations B into two thirds of the octahedral cavities being in the other of the octahedral frames, as it is pictured in Fig. 20.

To this lattice a hexagonal unit cell can be assigned, the axes of which are

$$a = \sqrt{3} \cdot a' , \qquad c = \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot a' . \tag{9}$$

Here the two kinds of cations occupy the two-dimensional octahedral frames of the lattice in equal numbers, but parallel to the octahedral frames, twice as many octahedra are filled up by the cations B than by A. Therefore the two kinds of cations produce the same influence on the dimension of the attice in the direction perpendicular to the close-packed anionic planes (octahedral frames), but parallel to the frames the two kinds of cations influence the crystal dimensions in the ratio corresponding to the chemical composition. On the basis of this fact, to compute the hexagonal axis *a* we have to use a cationic radius computed by weighted averaging (Equ. 5) of the actual ones, and to compute the axis *c* the arithmetic mean of the two actual cationic radii has to be used.

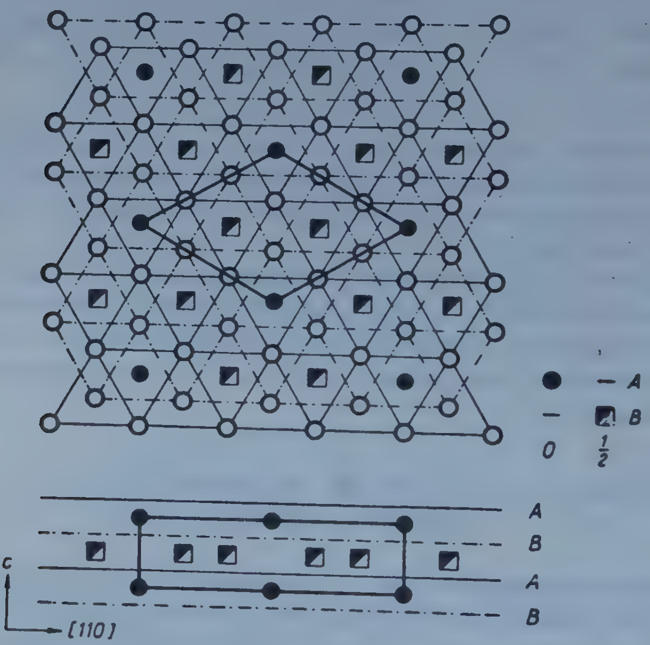


Fig. 20. Ionic arrangement of the sister lattice of rutile with the composition AB_2X_6 for which in the successive octahedral frames of hexagonal close-packing alternately a third and two-third parts of the octahedral cavities are filled up with A and B cations, respectively. In the two projections the size and position of the unit cell is pictured ($PbSb_2O_6$)

The compounds with the composition AB_2X_6 and crystallizing in this lattice [15] are listed in Table 7. As it can be seen, the dimensions of the ideal unit cell calculated on the basis of equation (9) approximate the actual ones well enough and for all the compounds of this Table the difference in the volumes of the actual and ideal unit cells shows in a good approximation the value of 4.5%. This agreement is achieved by taking into consideration the effect upon the bigger cations by the smaller ones with high valency, according to which the ionic radii of the divalent cations are taken to be smaller by about 8—9% if they are together with As^{+5} instead of Sb^{+5}. The explanation of this change of ionic radii is given elsewhere [4].

Table 7

Data of the ideal and actual crystal lattice of compounds AB_2X_6 having a sister lattice of rutile and a cationic distribution of $PbSb_2O_6$

Compounds	$\bar{\bar{r}}_A+r_X$ and $\bar{r}_A+r_X$	Ideal lattice			Actual lattice			ΔV %
		a_i (Å)	c_i (Å)	V_i (Å³)	a (Å)	c (Å)	V_m (Å³)	
$PbSb_2O_6$	2.153 2.24	5.27	5.17	124.61	5.298	5.375	130.66	4.6
$CaSb_2O_6$	2.097 2.155	5.14	4.98	113.74	5.232	2.020	119.01	4.4
$SrSb_2O_6$	2.143 2.225	5.25	5.14	122.60	5.261	5.343	128.07	4.3
$BaSb_2O_6$	2.197 2.305	5.38	5.32	133.53	5.300	5.752	139.93	4.6
$CdSb_2O_6$.......	2.073 2.12	5.08	4.90	109.33	5.241	4.799	114.16	4.2
$HgSb_2O_6$	2.08 2.13	5.10	4.92	110.58	5.27	4.81	115.69	4.4
$PbAs_2O_6$	2.05 2.14	5.02	4.94	107.90	4.869	5.492	112.76	4.3
$CaAs_2O_6$.......	1.993 2.055	4.88	4.75	97.96	4.828	5.079	102.53	4.5
$SrAs_2O_6$	2.037 2.12	4.99	4.90	105.58	4.853	5.408	110.30	4.3
$CdAs_2O_6$	1.97 2.02	4.83	4.67	94.09	4.829	4.866	98.27	4.3
$HgAs_2O_6$	1.983 2.04	4.86	4.71	96.25	4.836	4.977	100.80	4.5
$CoAs_2O_6$.......	1.913 1.935	4.69	4.47	84.99	4.776	4.502	88.93	4.4

The brookite lattice

To some extent a hexagonal close-packed anionic frame is obtained also then, if in the close packing every second B-type anionic plane is replaced by a plane of the C type. In this case the successive close-packed anionic planes will be

$$ABACABACABACABACA\ldots$$

which actually can be regarded as a mixture of the hexagonal and cubic close packing.

A rutile-like arrangement of the cations in the two-dimensional octahedral frames leads here to the lattice pictured in Fig. 21, in which PAULING's coordination principle is satisfied only in average for the unit cell. There is little probability that this crystal modification occurs, and actually up to this day no material has been found crystallizing in this lattice.

By putting the cations in the successive octahedral frames of the spatial lattice in a columbite-like distribution, the ionic arrangement of Fig. 22 is attained. The numbered rows in the Figure show the directions of the successive translations which lead from the cationic arrangement of any octahedral frame to the next one.

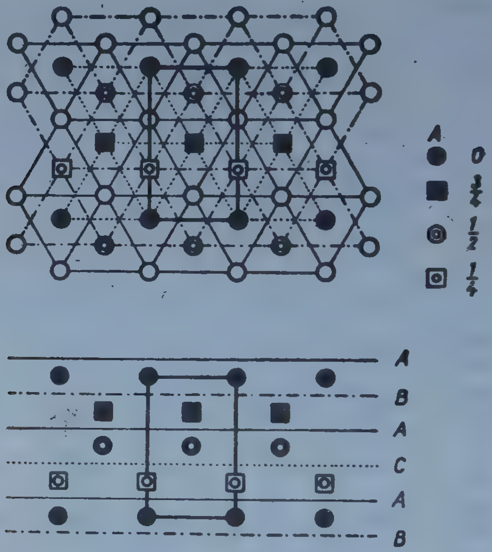


Fig. 21. Rutile-like cationic arrangement (Fig. 6a) in the hexagonal close-packed anionic frame with every second B-type anionic plane substituted by a C-type one in it. Two projections with outlined unit cell

In this ideal ionic arrangement a rhombic unit cell can be marked out, the axes of which are

$$
\begin{aligned}
a &= 4\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a' , \\
b &= 2 \cdot a' , \qquad\qquad (10) \\
c &= \sqrt{3} \cdot a' .
\end{aligned}
$$

The ionic arrangement of this lattice is identical with that of brookite and ideal axes computed from the ionic radii on the basis of equation (10) agree well enough with those of brookite (16, 17) as it can be seen in Table 8.

In this lattice the distortion of the octahedra deviates from that of the columbite lattice, since every octahedron is shared by edges between three

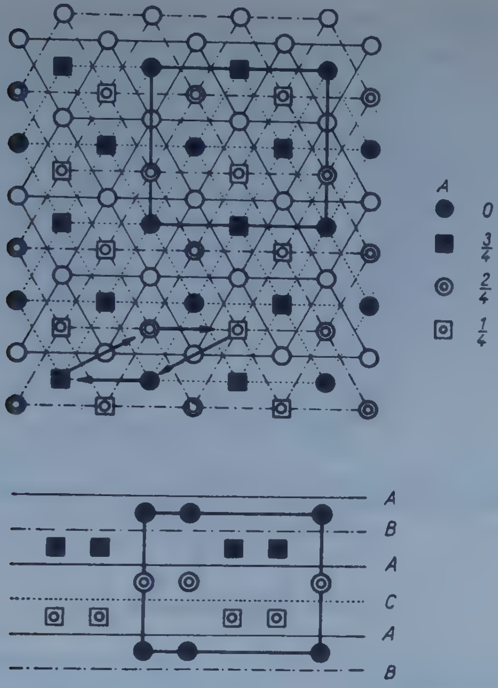


Fig. 22. The columbite-like cationic arrangement (Fig. 6b) in the anionic framework of Fig. 21. Two projections with outlined unit cell. (Brookite lattice.) The arrows show the translations which transform the successive two-dimensional cationic arrangements into each other

Table 8

Data of the ideal and actual crystal lattice of the compounds AX_2 having the brookite structure

Compounds	r_A+r_X (Å)	Ideal lattice				Actual lattice				ΔV %
		a_i(Å)	b_i(Å)	c_i(Å)	V_i(Å^3)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V_m(Å^3)	
TiO_2	1.96	9.05	5.54	4.80	240.95	9.184	5.447	5.145	257.38	6.4
TeO_2	2.19	10.12	6.19	5.36	336.11	11.77	5.60	5.51	363.18	7.5

neighbouring ones instead of two. The relative position of the common edges can be seen in Fig. 23, according to which a limited assymmetric electron distribution of the cations is claimed. Partly this and partly the less stable anionic frame — not strictly hexagonal — causes the difficulties of building this lattice and can give an explanation for the fact that till now only two compounds have been found to crystallize in this modification. By heat treatment this modification can be transformed into rutile as the most stable modification of TiO_2. The smaller stability of brookite can be recognized also from the greater difference of the volumes of the actual and ideal unit cell.

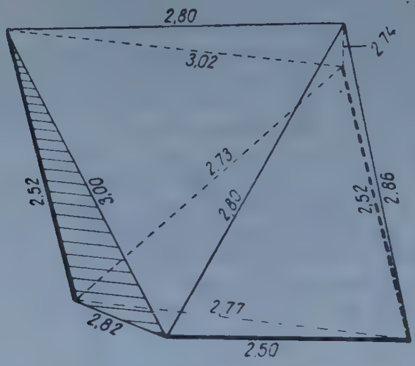


Fig. 23. An octahedron of the lattice of brookite (Fig. 22) showing the length of the edges and the relative positions of the three edges (thick dark lines) which are common to the neighbouring octahedra

The anatase lattice

In the cubic close-packed anionic frame the cationic distribution of both the rutile and columbite lattice, respectively, can be imagined theoretically.

By filling the two-dimensional octahedral frames according to the rutile lattice (Fig. 6*a*), a succession of them according to Fig. 24 can be produced in the cubic close-packed anionic frame. Here PAULING's coordination principle is satisfied but the cationic distribution cannot be regarded at all as uniform, and probably that will be the reason why no crystals with this lattice have been found so far.

Putting the cations in the octahedral frames of cubic close packing according to the columbite lattice, we get the arrangement of Fig. 25, where the numbered arrows show the directions of translations through which the successive octahedral frames turn into each other. Not only PAULING's coordination principle was found to be satisfied, but also the cationic distribution was found to be uniform enough and gives the anatase lattice of TiO_2.

To this ionic arrangement a rhombic unit cell can be most easily assigned, the axes of this cell being

$$\begin{aligned} A &= 2 \cdot a' , \\ B &= \sqrt{3} \cdot a' , \\ C &= 6 \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a' . \end{aligned} \tag{11}$$

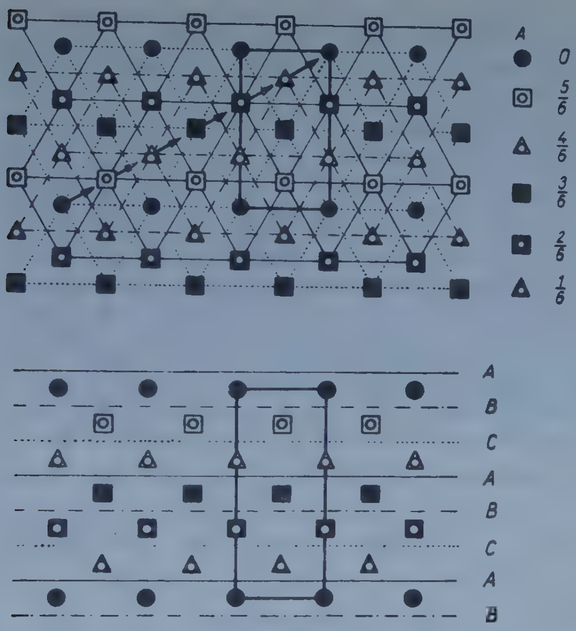


Fig. 24. Rutile-like cationic arrangement (Fig. 6a) in the cubic close-packed anionic frame. Two projections with outlined unit cell. The arrows show the translations which transform the successive two-dimensional cationic arrangement into each other

But apart from this there exists also a smaller unit cell, which corresponds to the actual one and the axes of which can be given from the former ones by the following axial transformations:

$$
\begin{aligned}
\bar{a} &= -\frac{1}{4}\bar{A} - \frac{1}{2}\bar{B} + \frac{5}{32}\bar{C}\,, \\
\bar{b} &= -\frac{1}{4}\bar{A} + \frac{1}{2}\bar{B} + \frac{5}{32}C\,, \qquad (12) \\
\bar{c} &= \frac{3}{2}\bar{A} \qquad\quad + \frac{5}{16}\bar{C}\,.
\end{aligned}
$$

This is a tetragonal unit cell, in which the close-packed anionic plane is parallel to (111).

In this lattice the distortion of the octahedra is still stronger than in the former modifications, which must be a consequence of the fact that every octahedron shares edges with four neighbouring ones instead of two or three. The edges of one octahedron common with the neighbouring ones are represented in Fig. 26, according to which an electronic distribution of the cations

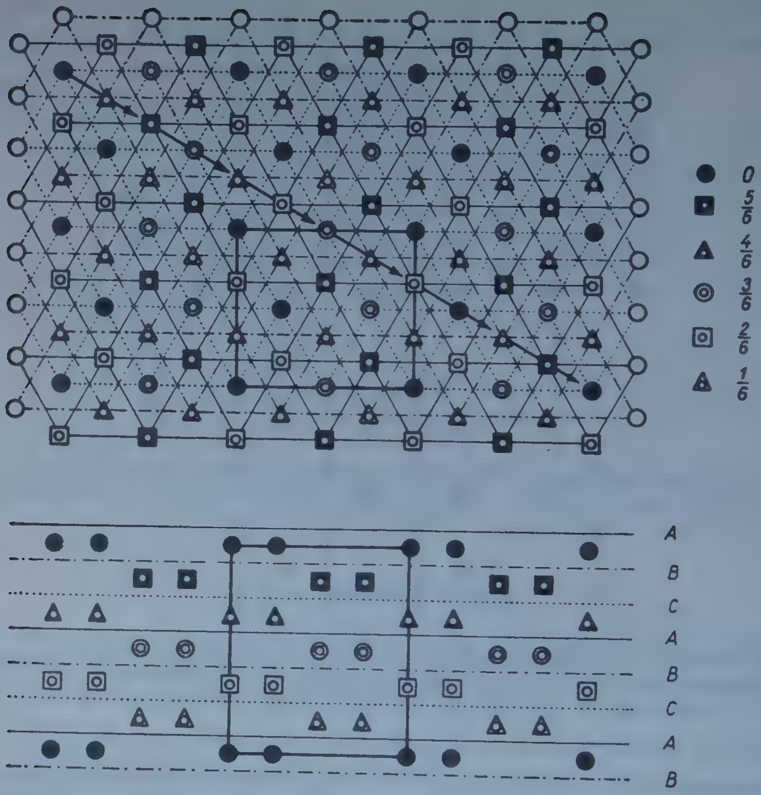


Fig. 25. Columbite-like cationic arrangement (Fig. 6b) in the cubic close-packed anionic framework. Two projections with outlined unit cell. The meaning of the arrows is the same as in Fig. 24 (Anatase lattice)

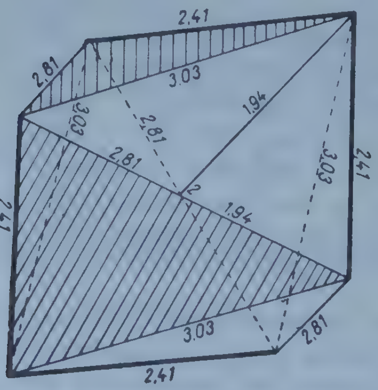


Fig. 26. Octahedron of the lattice of anatase (Fig. 25) showing the length of the edges and the relative position of the four edges (thick dark lines) which are common to the neighbouring octahedra

will be required quite different from that in the rutile and anatase lattices, giving a force resulting in a more distinct distortion and dilatation of this lattice type.

The sole compound crystallizing in this lattice [18] is given in Table 9. As it can be seen here and from Table 8, the difference of the volumes of the actual and ideal unit cells is twice and ten times larger than in brookite and rutile lattice, respectively, in accordance with the fact that it is the least stable modification of TiO_2.

Table 9

Data of the ideal and actual crystal lattice of anatase

Compounds	$r_A + r_X$ (Å)	Ideal lattice			Actual lattice			ΔV %
		a_i (Å)	c_i (Å)	V_i (Å^3)	a (Å)	c (Å)	V_m (Å^3)	
TiO_2	1.96	3.69	8.36	113.83	3.777	9.501	135.54	16

REFERENCES

1. K. Sasvári, Acta Phys. Hung., **8**, 245, 1957.
2. I. Náray-Szabó, Naturwiss., **31**, 466, 1943.
3. N. Schönberg, Acta Chem. Scand., **8**, 617, 1954.
4. K. Sasvári, Acta Phys. Hung. **11**, 333, 1960.
5. A. Magnéli and G. Anderson, Acta Chem. Scand., **9**, 1378, 1955.
6. K. Brandt, Ark. Kemi, Min. Geol,. **17A**, No. 15, 1943.
7. L. W. Vernon and W. O. Milligan, The Texas J. of Science, **1**, 82, 1951.
8. A. Byström, B. Bök end B. Mason, Ark. Kemi, Min. Geol., **15B**, No. 4, 1941.
9. G. L. Clark and D. A. Reynolds, Z. Krist., **98**, 185, 1938.
10. E. Tavora and F. Peixoto, An. Acad. Brazil. Cienc., **23**, No. 4, 449, 1951.
11. A. I. Zaslavskij, Ju. D. Kondrasov and S. S. Tolkacev, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **75**, 559, 1950.
12. A. Magnéli, Acta Cryst., **9**, 1038, 1956.
13. A. Magnéli, Acta Chem. Scand., **11**, 28, 1957.
14. K. Dihlström, Z. anorg. allg. Chem., **239**, 57, 1938.
15. A. Magnéli, Ark. Kemi, Min. Geol., **15B**, No. 3, 1941.
16. L. Pauling and J. H. Sturdivant, Z. Krist., **68**, 239, 1928.
17. T. Ito and H. Sawada, Z. Krist., **102**, 13, 1939.
18. Ch. Legrand and J. Delville, C. R., **236**, 944, 1953.

О ПОСТРОЕНИИ РЕШЕТОК ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВАНИИ ПРИНЦИПА ПЛОТНОЙ УПАКОВКИ II. — AX_2

К. ШАШВАРИ

Резюме

В данной работе исследуется строение кристаллов ионов состава AX_2 на основании принципа плотнейшей упаковки. Если отношение радиусов обеих ионов $r_A/r_X \leqq 0{,}732$, решетка может быть построена, как и в случае CsCl, из плотно упакованных ионных плоскостей, которые состоят из катионов и анионов, отношение которых определяется

химическим составом. В этом случае возможно только одно решение, это и есть решетка CaF_2.

Если отношение радиусов ионов $0{,}732 \geqq r_A/r_X \geqq 0{,}414$, возможные кристаллические решетки получаются следующим путем: в октаэдрических зазорах различных, плотно упакованных анионных решеток, которые на половину заполнены катионами, следует поискать те равномерные распределения катионов, которые удовлетворяют координационному принципу Паулинга. Возможно несколько таких решений; к таким относятся рутил и родственной структуры вещества, даже и в том случае, если химический состав последних и отличается от рутила. Сюда относятся и структуры брукита и анатаза. Среди теоретически возможных идеальных случаев встречается несколько таких, в которых кристаллизующиеся вещества по настоящее время пока не найдены.

Реальные кристаллические решетки по сравнению с идеальными, полученными предположением о плотной упаковке, почти во всех случаях искажены и имеют немного увеличенный объем. Среди однотипных структур в каждой изотипной группе разница в объеме, падающая на один анион, для всех членов изотипных групп является одной и той же. Автором показывается, что у родственных структур рутила состава AB_2X_6 обнаруживается отклонение от данного правила, если катионом A является Fe, Co, Ni или Mn. Наибольшее отклонение имеется в случае Fe. Интерпретация о данном явлении сообщается позже. Другое расхождение наблюдается у соединений состава ASb_2O_6 и AAs_2O_6. В этом случае большой удельный заряд As^{+5} повидимому уменьшает радиус катионов и, таким образом, разность объема, падающая на один анион, у соединений AAs_2O_6 будет меньше, чем у соединений ASb_2O_6.

ÜBER EIGENWERTE UND EIGENFUNKTIONEN DER SCHRÖDINGER-GLEICHUNG FÜR DAS THOMAS-FERMISCHE POTENTIAL

Von

T. Tietz

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT ŁÓDŹ, ŁÓDŹ, POLEN

(Vorgelegt von A. Kónya. — Eingegangen: 16. XII. 1959)

In dieser Arbeit geben wir eine Methode zur Bestimmung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung für das Thomas-Fermische Potential des freien, neutralen Atoms. Für die Thomas-Fermische Funktion des freien, neutralen Atoms wird wegen der mathematischen Schwierigkeiten die Näherung des Verfassers benutzt. Einige numerische Resultate sind in Tabellen zusammengefasst.

Man kann es als einen sehr bedeutenden Erfolg der Wellenmechanik betrachten, dass es auf Grund der Wellenmechanik gelungen ist, Methoden für Mehrelektronenprobleme zu entwickeln, mit denen man die Eigenwerte und die Eigenfunktionen angeben kann. Eine wichtige Methode ist die Methode des self-consistent field, die von Hartree ausgearbeitet wurde und durch Fock eine wichtige Erweiterung und Vervollkommnung erhielt. Allerdings ist die Anwendung dieser Methode mit einer enormen Rechenarbeit verbunden. Ausserdem ist es in einigen Fällen von Nachteil, dass man mit dieser Methode für die Eigenwerte und die Eigenfunktionen keine analytischen Ausdrücke, sondern numerische Tabellen erhält. Parallel zu dieser Methode des self-consistent field wurde die Methode von Thomas [1] und Fermi [2] zur Behandlung von Atomen entwickelt. Diese Methode wurde im Laufe der Zeit durch mehrere Forscher zu einer konsequenten und abgeschlossenen Theorie erweitert. In dieser Arbeit geben wir eine Methode für die Bestimmung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung für das Thomas-Fermische Potential des freien, neutralen Atoms. Dieses Problem wurde bereits von mehreren Forschern diskutiert [3]. Unsere Methode für die Bestimmung der Eigenwerte und der Eigenfunktionen hat den Vorteil, dass man in einfacher Weise genaue Eigenwerte und Eigenfunktionen analytisch bestimmen kann. Die numerische Bestimmung der Eigenwerte für das Thomas-Fermische Potential des freien, neutralen Atoms wurde sehr genau von Latter [4] behandelt. Latter berechnete numerisch die Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung für das folgende Potential:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}\varphi(r/\mu) \qquad \text{für} \qquad V(r) < -\frac{e^2}{r}$$

und

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \qquad \text{für} \qquad V(r) > -\frac{e^2}{r}.$$

Für den **Latter**schen Ansatz kann man die Eigenwerte nur numerisch bestimmen. **Latter** hat die Eigenfunktionen nicht behandelt. In der Formel (1) ist Z die Ordnungszahl des Atoms, e ist die Elektronenladung und $\varphi(r/\mu)$ ist die Thomas-Fermische Funktion für das freie, neutrale Atom. Der Kernabstand des Elektrons, r, drückt sich durch die dimensionslose Variable x wie folgt aus:

$$x = \frac{r}{\mu} \qquad \text{und} \qquad \mu = \frac{0.88534\, a_0}{Z^{1/3}}. \tag{2}$$

In der letzten Formel für μ bezeichnet a_0 den kleinsten Bohrschen Wasserstoffradius. In dieser Arbeit werden wir die Eingenwerte wie auch die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung für folgende Potentiale bestimmen [5]:

$$V(r) = -\frac{(Z-1)\,e^2}{r}\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) - \frac{e^2}{r}, \tag{3}$$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \tag{4}$$

Der Ausdruck (3) für neutrale Atome stammt aus der Zeit, als für die Ionen noch keine Lösung vorlag. Das Potential (3) gibt in grösserer Entfernung vom Kerne nur eine grobe Näherung. Für ziemlich grosse Hauptquantenzahlen gibt dieses Potential, wie **Meyer** gezeigt hat, gute Eigenwerte. Für die Thomas-Fermische Funktion des freien, neutralen Atoms soll nun wegen der mathematischen Schwierigkeiten die Näherung des Verfassers behandelt werden:

$$\varphi(r/\mu) = \frac{1}{(1+Ar)^2}, \tag{5}$$

wo die Konstante A in atomaren Einheiten durch die Beziehung $A = 0.64301 \cdot Z^{1/3}$ gegeben ist. In dieser Arbeit rechnen wir die Eigenwerte wie auch die Eigenfunktionen in atomaren Einheiten. Da das Potential als zentralsymmetrisch angenommen wird, is. der winkelabhängige Teil der Eigenfunktionen derselbe wie beim Wasserstoffproblem, und man erhält für den radialen Teil $R = y/r$ für die Potentiale (3) and (4) die Gleichungen:

$$y'' + \left[-\alpha^2 + \frac{2(Z-1)}{r}\,\varphi(r/\mu) + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] y = 0 \tag{6}$$

und

$$y'' + \left[-\alpha^2 + \frac{2Z}{r}\,\varphi(r/\mu) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] y = 0. \tag{7}$$

In diesen Gleichungen ist $\alpha^2 = -2E$ und $E < 0$ ist der Energieparameter. In diesen zwei letzten Formeln ist $\varphi(r/\mu)$ durch (5) gegeben. Indem wir das asymptotische Verhalten abspalten, d. h. indem wir setzten

$$y = r^{l+1} e^{-\alpha r} g(r)\,, \tag{8}$$

erhalten wir für $g(r)$ folgende Differentialgleichungen:

$$g'' + \left[-2\alpha + \frac{2(l+1)}{r}\right] g' + \left[\frac{2(Z-1)}{r(1+Ar)^2} + \frac{2-2(l+1)\alpha}{r}\right] g = 0 \tag{9}$$

und

$$g'' + \left[-2\alpha + \frac{2(l+1)}{r}\right] g' + \left[\frac{2Z}{r(1+Ar)^2} - \frac{2(l+1)\alpha}{r}\right] g = 0 \tag{10}$$

Weiter machen wir den Ansatz

$$g = (1+Ar)^p\, w\,. \tag{11}$$

Setzen wir (11) in (9) ein, so lautet die Differentialgleichung für w wie folgt:

$$w'' + \left[\frac{2pA}{1+Ar)} - 2\alpha + \frac{2(l+1)}{r}\right] w' + \left[\frac{2(Z-1)+2(l+1)pA}{r(1+Ar)} - {} \right.$$
$$\left. - \frac{2pA\alpha}{(1+Ar)} + \frac{2-2(l+1)\alpha}{r}\right] w = 0\,. \tag{12}$$

In dieser Differentialgleichung ist der Exponent p durch die Beziehung

$$\frac{2(Z-1)}{p(p-1)A} = 1 \qquad \text{oder} \qquad p = \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{8(Z-1)}{A}} \tag{13}$$

gegeben.

Einsetzen von (11) in (10) liefert folgende Differentialgleichung für w:

$$w'' + \left[\frac{2pA}{1+Ar} - 2\alpha + \frac{2(l+1)}{r}\right] w' + \left[\frac{2(l+1)Ap+2Z}{r(1+Ar)} \right.$$
$$\left. - \frac{2Ap\alpha}{(1+Ar)} - \frac{2(l+1)\alpha}{r}\right] w = 0\,. \tag{14}$$

Für diese Differentialgleichung hat der Exponent p folgenden Wert:

$$\frac{2Z}{p(p-1)A} = 1 \qquad \text{oder} \qquad p = \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{8Z}{A}} . \tag{15}$$

Weiter ersetzen wir w durch

$$w = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu F(-\nu, 2l + 2, 2ar) . \tag{16}$$

Die hypergeometrische Funktion $F(-\nu,\ 21 + 2{,}2ar)$ ist wie bekannt eine Lösung der Differentialgleichung [6]

$$r\frac{d^2 F}{dr^2} + (2l + 2 - 2ar)\frac{dF}{dr} = -2a\nu F . \tag{17}$$

Mit Hilfe dieser Formel (17) wie auch mit Hilfe folgender Beziehungen [7]

$$\frac{dF}{dr} = -\frac{2a\nu}{2l+2} F(-\nu + 1, 2l + 3, 2ar),$$

$$r F(-\nu + 1, 2l + 3, 2ar) = \frac{2l+2}{2a} F(-\nu + 1, 2l + 2, 2ar)$$

$$-\frac{2l+2}{2} F(-\nu, 2l + 2, 2ar). \tag{18}$$

und

$$r F(-\nu, 2l + 2, 2ar) = -\frac{\nu}{2a} F(-\nu + 1, 2l + 2, 2ar)$$

$$+\frac{\nu + l + 1}{a} F(-\nu, 2l + 2, 2ar) - \frac{2l + 2 + \nu}{2a} F(-\nu - 1, 2l + 2, 2ar)$$

bekommen wir für die unbekannten Koeffizienten c_ν im Falle der Differentialgleichung (12) folgende dreigliedrige Rekursionsformel:

$$c_{\nu-1}(2l + \nu + 1) A\left[a(p + l + \nu) - 1\right] + 2c_\nu\{(l + \nu + 1)\left[-a^2 - Aa(l + \nu + 1) + A\right] + Za\} + c_{\nu+1} A(\nu + 1)\left[(l + \nu + 2 - p)a - 1\right] = 0$$

$$\text{mit } c_{-1} = 0 . \tag{19}$$

In dieser Formel ist p durch (13) gegeben. Ersetzt man w in (14) durch (16) und beachtet die Formeln (17) und (18), so lautet in diesem Falle die Rekursionsformel für die unbekannten Koeffizienten c_ν wie folgt:

$$\begin{aligned} c_{\nu-1}(2l+\nu+1)A(p+l+\nu) + c_\nu\left\{2Z - 2(l+\nu+1)\left[\alpha + A(l+1+\nu)\right]\right\} \\ + c_{\nu+1}A(\nu+1)(-p+l+\nu+2) = 0 \quad \text{mit } c_{-1} = 0\,. \end{aligned} \tag{20}$$

In dieser Rekursionsformel ist p durch die Formel (15) gegeben. Die zwei letzten Formeln für die c_ν zeigen, dass die Hauptquantenzahl n durch die Beziehung

$$n = l + 1 + \nu \quad \text{mit } \nu = 0, 1, 2, \ldots \tag{21}$$

gegeben ist. Diese Tatsache ist gut zu sehen, wenn wir in den Formeln (19) und (20) $A = 0$ setzen. Für $A = 0$ bekommen wir die bekannte Formel in atomaren Einheiten für die Eigenwerte $\alpha = Z/n$ des Wasserstoffatoms. Das Verschwinden des Koeffizienten von c_ν in Gleichung (19) liefert uns für die nullte Näherung der Eigenwerte α_0 die Formel

$$\alpha_0 = \frac{Z}{2n} - \frac{An}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\left(An - \frac{Z}{n}\right)^2 + 4A}\,. \tag{22}$$

Diese Formel ist die nullte Näherung der Eigenwerte für das Potential (3). Im Falle der Rekursionsformel (20) erhalten wir im Falle des Verschwindens des Koeffizienten von c_ν für die nullte Näherung der Eigenwerte α_0 folgenden Ausdruck:

$$\alpha_0 = \frac{Z}{n} - An\,. \tag{23}$$

Diese Formel gilt für das Potential (4). Beide Formeln für die Eigenwerte geben uns für $A = 0$ die bekannten Eigenwerte des Wasserstoffatoms. Jetzt wollen wir die erste Näherung der Eigenwerte berechnen. Diese Eigenwerte werden jetzt von der Hauptquantenzahl n so wie auch der Nebenquantenzahl l abhängen. Die erste Näherung der Eigenwerte für die Rekursionsformel (19) können wir mit Hilfe von (21) wie folgt schreiben:

$$\begin{vmatrix} 2\left\{(n-1)\left[-\alpha^2 - A\alpha(n-1) + A\right] + Z\alpha\right\}, A(n-l-1)\left[(n-p)\alpha - 1\right], 0 \\ A(n+l)\left[\alpha(p+n-1) - 1\right], 2\left\{n\left[-\alpha^2 - A\alpha n + A\right] + Z\alpha\right\}, \\ \hfill A(n-l)\left[(n+1-p)\alpha - 1\right] \\ 0, (n+l+1)A\left[\alpha(p+n) - 1\right], 2\left\{(n+1)\left[-\alpha^2 - A\alpha(n+1) + A\right] + Z\alpha\right\} \end{vmatrix} \equiv 0. \tag{24}$$

Die Formel für die Eigenwerte (24) für das Potential (3) hat ihre Begründung in der Theorie der HILLschen Differentialgleichung [8]. Diese Formel kann für praktische Zwecke auch so geschrieben werden:

$$\begin{vmatrix} 2\left\{(n-1)\left[-\alpha_0^2 - A\,\alpha_0\,(n-1) + A\right] + Z\,\alpha_0\right\}, & A\,(n-l-1)\left[(n-p)\,\alpha - 1\right], & 0 \\ A\,(n+l)\left[\alpha\,(p+n-1) - 1\right], & 2\left\{n\left[-\alpha^2 - A\,\alpha\,n + A\right] + Z\,\alpha\right\}, & A\,(n-l)\left[(n+1-p)\,\alpha - 1\right] \\ 0, & (n+l+1)\,A\left[\alpha_0\,(p+n) - 1\right], & 2\left\{(n+1)\left[-\alpha_0^2 - A\,\alpha_0\,(n+1) + A\right] + Z\,\alpha_0\right\} \end{vmatrix} \equiv 0, \qquad (25)$$

wo α_0 durch die Gleichung (22) gegeben ist. Die Formeln (24) und (25) erlauben uns die Berechnung der Eigenwerte α_1 in erster Näherung. In Tabelle I haben wir einige Werte für α_0 und α_1 für Hg $Z = 80$ zusammengestellt. Tabelle I zeigt, dass die α_1-Werte besser sind als die α_0-Werte. Die Werte von α_1 liegen noch zu hoch im Vergleich mit den HARTREEschen Werten. Im Falle der Rekursionsformel (20) können wir in ähnlicher Weise die erste Näherung der Eigenwerte α_1 aus folgender Determinante bestimmen. Diese Eigenwerte gelten für das Potential (4).

Tabelle I

Ein Vergleich unserer Eigenwerte α_0 (Gl. 22) und α_1 (Gl. 25) für Hg (Z = 80) mit den entsprechenden numerischen Eigenwerten von HARTREE

Zustand	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
α_0	77,27	34,54	—	18,50	—	—	9,22	—	—	—
α_1	77,27	31,20	30,93	15,85	15,49	14,83	7,98	7,65	6,96	6,35
HARTREE	74,48	30,41	29,87	14,76	14,19	13,08	6,87	6,34	5,27	3,09

$$\begin{vmatrix} Z - (n-1)\left[\alpha + A\,(n-1)\right], & \frac{A}{2}\,(n-1-l)\,(n-p), & 0 \\ \frac{A}{2}\,(n+l)\,(p+n-1), & Z - n\,(\alpha + An), & \frac{A}{2}\,(n-l)\,(n+1-p) \\ 0, & \frac{A}{2}\,(n+l+1)\,(p+n), & Z - (n+1)\left[\alpha + A\,(n+1)\right] \end{vmatrix} \equiv 0, \qquad (26)$$

Für praktische Zwecke schreiben wir (26) ähnlich wie vordem in folgender Form:

$$\begin{vmatrix} Z-(n-1)\left[a_0+A(n-1)\right], & \frac{A}{2}(n-1-l)(n-p), & 0 \\ \frac{A}{2}(n+l)(p+n-1), & -Z-n(a+An), & \frac{A}{2}(n-l)(n+1-p) \\ 0, & \frac{A}{2}(n+l+1)(p+n), & Z-(n+1)\left[a_0+A(n+1)\right] \end{vmatrix}=0. \tag{27}$$

In dieser Formel ist a_0 durch die Gleichung (23) gegeben. Setzt man diesen Wert von a_0 in (27) ein, so bekommt man für die erste Näherung der Eigenwerte a_1 folgende einfache Formel:

$$a_1=\frac{Z}{n}-An-\frac{A^2(n-l)(n+1-p)(n+l+1)(p+n)}{4n\left[Z-(n+l)\left(\frac{Z}{n}+A\right)\right]}-\frac{A^2(n-1-l)(n-p)(n+l)(p+n-1)}{4n\left[Z-(n-1)\left(\frac{Z}{n}-A\right)\right]}.$$

Diese Formel für die erste Näherung von Eigenwerten gilt für das Potential (4) In Tabelle II haben wir die Eigenwerte a_0 gemäß Gleichung (23) und die Eigenwerte a_1 gemäss Gleichung (28) mit den HARTREEschen für Hg ($Z = 80$)

Tabelle II

Ein Vergleich unserer Eigenwerte a_0 (Gl. 23) und a_1 (Gl. 28) für Hg (Z = 80) mit den entsprechenden numerischen Eigenwerten von HARTREE

Zustand	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
a_0	77,23	34,46	—	18,35	—	—	8,92	—	—	—
a_1	74,73	30,82	30,35	15,22	14,71	13,70	7,52	7,04	6,08	4,64
HARTREE	74,48	30,41	29,87	14,76	14,19	13,08	6,87	6,34	5,27	3,09

verglichen. Tabelle II zeigt, dass unsere Eigenwerte a_1 ziemlich gut mit den HARTREEschen übereinstimmen. Für grössere Quantenzahlen ist die Übereinstimmung schlechter. Tabellen I und II zeigen weiter, dass die Gleichung (28) bessere Resultate liefert als die entsprechende Gleichung (25). Gleichung (28) gilt für das Potential (4) und Gleichung (25) für das Potential (3). Das Potential (3) gibt für kleinere Quantenzahlen etwas zu grosse Eigenwerte.

In Tabelle III haben wir unsere a_1-Werte für $2s$- und $2p$-Zustände gemäss Gleichung (28) mit den entsprechenden numerischen LATTERschen Werten verglichen.

Tabelle III

Unsere Eigenwerte a_1 (Gl. 28) für die $2s$- und $2p$-Zustände für verschiedene Z-Werte im Vergleich mit den entsprechenden numerischen Werten von LATTER

Z		10	19	29	37	47	57	65	74	82	92
$2s$	LATTER	1,69	4,34	8,51	11,72	15,87	20,06	23,58	27,52	31,05	35,51
	Gl. (28)	1,47	4,54	8,54	12,08	16,29	20,63	25,15	28,19	31,70	36,21
$2p$	LATTER	1,11	4,13	7,92	11,13	15,24	19,97	22,97	26,93	30,47	34,93
	Gl. (28)	1,34	4,44	8,38	11,58	15,81	20,16	24,38	27,71	31,25	35,78

Tabelle III zeigt, dass unsere Resultate gut mit den LATTERschen numerischen Werten übereinstimmen. Die höheren Näherungen für die Eigenwerte können wir wie folgt berechnen. Zuerst schreiben wir die Rekursionsformel für die c_ν in folgender Form:

$$c_{\nu-1}\, d_{\nu,\,\nu-1} + c_\nu\, d_{\nu,\,\nu} + c_{\nu+1} = 0\,. \tag{29}$$

Für die Rekursionsformel (19) haben die $d_{\nu,\nu-1}$ und $d_{\nu,\nu}$ die Form:

$$d_{\nu,\nu-1} = \frac{(2\,l+\nu+1)\left[\alpha\,(p+l+\nu)-1\right]}{(\nu+1)\left[(l+\nu+2-p)\,\alpha-1\right]}$$

und

$$d'_{\nu,\nu} = \frac{2\left\{(l+\nu+1)\left[-\alpha^2 - A\,\alpha\,(l+\nu+1)+A\right]\right.}{(\nu+1)\left[(l+\nu+2+p)\,\alpha-1\right]}\,. \tag{30}$$

Im Falle der Rekursionsformel (20) sind die entsprechenden $d_{\nu.\nu-1}$ und $d_{\nu.\nu}$ durch die Beziehungen

$$d_{\nu,\,\nu-\nu} = \frac{(2\,l+\nu+1)\,(p+l+\nu)}{A\,(\nu+1)\,(l+\nu+2-p)}$$

und

$$d_{\nu,\,\nu} = \frac{2\left\{Z-(\nu+l+1)\left[\alpha+A\,(l+\nu+1)\right]\right\}}{A\,(\nu+1)\,(l+\nu+2-p)} \tag{31}$$

gegeben. Sollen die Gleichungen (29) für alle ν-Werte gelten, so muss folgende Bedingung erfüllt werden, weil die unendlich vielen Unbekannten c_ν ein homogenes System darstellen [9]:

$$\varDelta = \begin{vmatrix} d_{0,0} & 1 & 0 & \cdots & & & \\ d_{1,0} & d_{1,1} & 1 & 0 & \cdots & & \\ 0 & d_{2,1} & d_{2,2} & 1 & 0 & \cdots & \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & 0 & d_{s,s-1} & d_{s,s} & 1 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0\,. \tag{32}$$

Aus dieser Formel sehen wir, dass folgende Beziehung für die Unterdeterminanten $(s+1)$-ter Ordnung erfüllt ist:

$$\varDelta_{s+1} = d_{s,s}\varDelta_s + d_{s,s-1}\varDelta_{s-1}\,. \tag{33}$$

Die Variation dieses Ausdruckes nach a gibt uns die Formel:

$$\delta\varDelta_{s+1} = d_{s,s}\,\delta\varDelta_s + \varDelta_s\,\delta d_{s,s} - d_{s,s-1}\,\delta\varDelta_{s-1} - \varDelta_{s-1}\,\delta d_{s,s-1}\,. \tag{34}$$

Ist a_0 ein Näherungswert des exakten Eigenwertes a und die Differenz $a - a_0 = \delta a$ klein, so haben wir folgende Formel:

$$\varDelta_{s+1}(a_0 + \delta a) = \varDelta_{s+1}(a_0) + \frac{\delta\varDelta_{s+1}}{\delta a}\,\delta a \equiv 0\,. \tag{35}$$

Die letzte Formel und die Formeln (34), (33) erlauben uns, δa zu berechnen. Ist δa bekannt, so ist damit der exakte Wert von a bekannt. Wir wenden dieses Verfahren für die $d_{-1,\nu}$ und $d_{\nu,\nu}$ (Formeln (31)) an, und berechnen δa und damit a für den 1s-Zustand. Für a_0 wird hier der Wert $a_0 = 74{,}73$ aus der Tabelle II angenommen. In Tabelle IV sind die Rechnungen gegeben,

Tabelle IV

Ein Beispiel für die praktische Berechnung des exakten Eigenwertes a für den 1s-Zustand von Hg $(Z = 80)$ für die Werte $p = -7{,}1157$ und $0_0 = 74{,}73$

V	$d_{v,v}$	$d_{v+1,v}$	$\delta\, dv_{v,v}/\delta a$	$\varDelta_{v+1}$	$\delta\varDelta_{v+1}/\delta a$	δa
0	0,19789	−0,60458	−0,079189	0,19789	−0,079189	2,49896
1	−2,87371	−0,46022	−0,071360	0,03590	0,21344	−0,16820
2	−3,66118	−0,33970	−0,064941	−0,04037	−0,82021	−0,049219
3	−3,92120	−0,23755	−0,059581	0,17050	3,29113	−0,051806
4	−3,99494	−0,14988	−0,055039	−0,69073	−13,35209	−0,051732
5	−3,98977	−0,073811	−0,051139	2,78140	53,80036	−0,051699
6	−3,94917	−0,0071739	−0,047755	−11,03520	−21,358513	−0,051664

Der exakte Eigenwert ist $a = a_0 + \delta a = 74.5784$.

um zu zeigen, wie dieses Verfahren in der Praxis verläuft. Tabelle IV zeigt, dass schon einige Schritte genügen, um δa zu bestimmen, wenn der Anfangswert a_0 in der Nähe des exakten Wertes von a liegt. Hat man den exakten Eigenwert a gefunden, so kann man die exakten Werte von Δ_ν berechnen. Die Rekursionsformeln (19) und (20) für die c_ν und die Formel (33) zeigen, dass c_ν folgender Formel genügen muss: $c_\nu = (-1)^\nu \Delta v$. Sind die c_ν bekannt, so ist auch die Eigenfunktion für den exakten Eigenwert a analytisch gegeben. Für die praktischen Rechnungen ist die in dieser Arbeit dargestellte Methode sehr wichtig. Die einfache Form der Näherung der Thomas-Fermischen Funktion, die hier gegeben ist, erlaubt die Schrödiger-Gleichung exakt zu lösen.

Ich habe noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. P. Gombás zu danken für die mir gegebene Möglichkeit, das Physikalische Institut der Universität für Technische Wissenschaften in Budapest besuchen zu können. Weiter danke ich herzlich Herrn Prof. A. Kónya für sein Interesse an dieser Arbeit. Frl. J. Vaczó bin ich für die numerischen Rechnungen verpflichtet.

LITERATUR

1. L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., **23**, 542, 1927.
2. E. Fermi, Z. Phys., **48**, 73, 1928.
3. F. Rasetti, Z. Phys., **49**, 546, 1928; M. C. Mayer, Phys. Rev., **60**, 148, 1941; R. Gáspár, J. Chem. Phys., **20**, 1863, 1952; E. H. Kerner, Phys. Rev., **83**, I, 1951; T. Tietz, Nuovo Cimento, **3**, 486, 1956.
4. R. Latter, Phys. Rev., **99**, 510, 1955.
5. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Wien, Springer-Verlag, 1949.
6. W. Magnus und F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1948.
7. Man vergleiche hierzu 6.
8. E. T. Whittaker und G. N Watson, Modern Analysis, The Macmillan Company, New York, 1943.
9. C. J. Bouwkamp, J. Math. Phys., **26**, 79, 1947; auch vergleiche man hierzu 3; E. H. Kerner, Phys. Rev., **83**, 71, 1951.

О СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ И СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЯХ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛА ТОМАСА—ФЕРМИ

Т. ТИТЦ

Резюме

В данной работе дается метод, используемый при определении собственных значений и собственных функций уравнения Шредингера для потенциала Томаса—Ферми свободного нейтрального атома. Из-за математических трудностей для функции Томаса—Ферми свободного нейтрального атома применяется приближение автора. Нумерические результаты даны в таблицах.

MEASUREMENT OF THE INJECTION EFFICIENCY OF THE EMITTER POINT CONTACT ON GERMANIUM IN THE PRESENCE OF A DRIFT FIELD

By

M. Szilágyi

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION TECHNIQUE, BUDAPEST

(Presented by G. Szigeti. — Received 16. II. 1960)

The injection efficiency of a point contact has been measured as a function of the field strength of the normal drift field, at different emitter currents.

Introduction

The proportion of the hole current to the total current flowing through the point contact is called the injection efficiency of the point contact. The usual method [1], [2] for measuring this injection efficiency is as follows.

Through a long germanium filament of a small cross section there passes current by which the point contact injected holes are displaced in the corresponding direction. The holes so displaced reduce the resistivity of those parts of the filament which they have already reached. The change of the resistance is measured by potential probes and in this way the apparent injection efficiency can be calculated. This value is smaller than the injection efficiency to be determined, as part of the holes travelling from the emitter point to the potential probe recombines and these holes do not reduce the resistivity. Therefore, when determining the injection efficiency, the apparent injection efficiency is measured at different drift currents and the values obtained in this way extrapolated to an infinite drift current, resp. drift field, i. e. to the case where the travelling time from the emitter to the potential probe is zero. According to the measurements of [1] and [2], in case of an appropriate surface treatment of the *n*-type germanium the injection efficiency is near to unity.

The method described above contains implicitly the hypothesis according to which the injection efficiency of the point contact is independent of the magnitude of the drift field. This problem has been theoretically studied by Tolpygo [3]. He pointed out that the above hypothesis is not valid, as the injected holes are being swept away by the drift current and so favourable conditions are produced for the injection of further holes. According to his calculations the dependence of the injection efficiency on the emitter current — especially in case of strong emitter currents — is considerable and the injection efficiency determined in this way is of the value of unity as a consequence of the measuring method.

Experimental

The aim of the measurements has been the determination of the dependence of the injection efficiency on the drift field. This dependence has been determined by measuring the current amplification factor of the filament transistor. According to [1], the current amplification factor a is

$$a = \frac{r_b}{r_b + r_c} + \frac{r_c}{r_b + r_c} \gamma (1 + b) \beta , \tag{1}$$

where r_b, resp. r_c are the resistances of the germanium filament zones from B to the emitter point contact, resp. from the point contact to C (Fig. 1); γ the injection efficiency; b the quotient of the electron and hole mobility (its value is in case of pure germanium: 2.1). In case of a not very high frequency

$$\beta = \frac{\tau_p \mu_p r_c E_b}{l_c (r_c + r_b)} \left[1 - \exp \left(- \frac{l_c (r_c + r_b)}{\tau_p \mu_p r_c E_b} \right) \right] \tag{2}$$

taking the recombination into consideration. Here τ_p means the life time of the holes, μ_p the hole mobility (its value is in case of pure germanium 1700 cm²/Vsec), E_b the field strength of the drift field, l_c the length from the emitter point contact to C.

The injection efficiency, as it can be seen from equ. (1), becomes

$$\gamma = \frac{a (r_b + r_c) - r_b}{r_c (1 + b) \beta} . \tag{3}$$

The filament used for the examinations was made of an n-type germanium slice of a resistivity of about 40 Ohmcm, its length was 5 mm, its cross-section 0.15 mm². In order to avoid the injection of the end contacts, the sample widened at its ends. Before being measured the sample had been etched with CP 4. The emitter point contact was made of phosphorus bronze.

For the measurement of the value of a figuring in equ. (3) an arrangement similar to that described in [4] was used. (Fig. 1.) The current amplification factor is the quotient of the alternating voltages measured on the 50 Ω resistances. The values of r_b and r_c have been determined by means of potential measurements. τ_p, necessary to the calculation of β, has been determined from the time variation of the resistance change coming about under the influence of the light impulse. This value was found to be 11 μsec.

In Fig. 2 the measuring results can be seen: the injection efficiency as a function of the field strength of the drift field, at various emitter currents. It is obvious that with increasing field strength the injection efficiency definitely increases and this increase is of particular importance at high emitter currents.

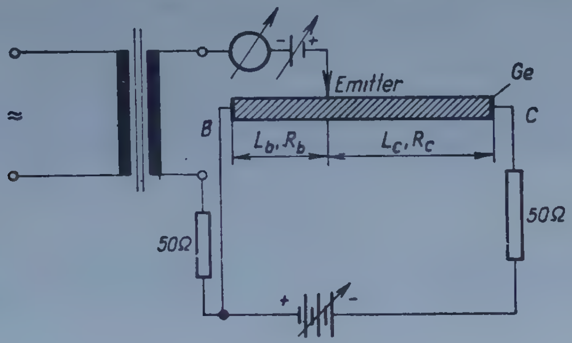


Fig. 1

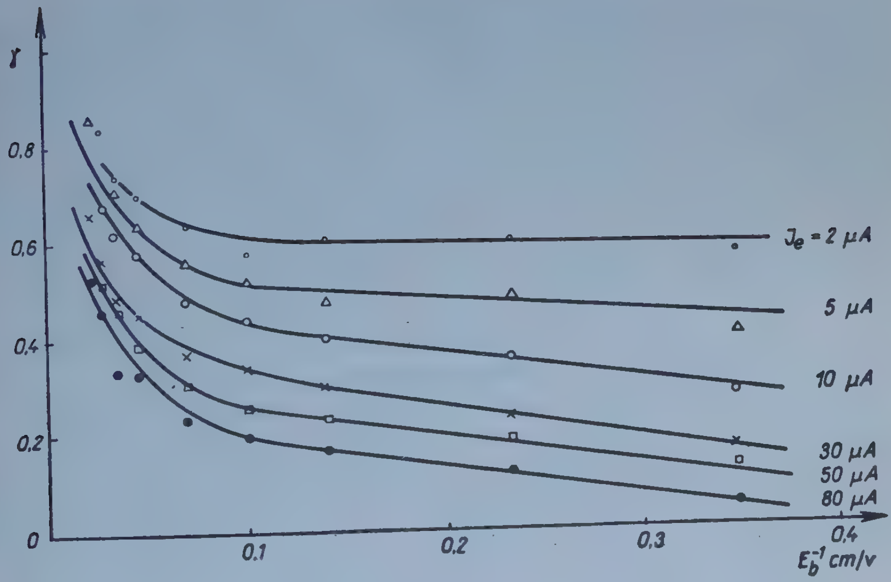


Fig. 2

The author would like to express his best thanks to Dr. Z. Bodó and Mr. Gy. Pásztor for their stimulating remarks and their advice and to Dr. I. Szép and his collaborators for their help in solving the technological problems.

REFERENCES

1. W. Shockley, G. L. Pearson and J. R. Haynes, Bell Syst. Techn. J., **28**, 344, 1949.
2. C. A. Hogarth, Proc. Phys. Soc. Lond., B **66**, 845, 1953.
3. K. B. Tolpygo, Zh. Tekh. Fiz., **27**, 884, 1957.
4. R. Lawrance, A. F. Gibson and J. W. Granwille, Proc. Phys. Soc. Lond., B **67**, 625, 1954.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИНЪЕКЦИИ ТОЧЕЧНОГО КОНТАКТА ЭМИТТЕРА НА ГЕРМАНИИ ПРИ НАЛИЧИИ ТЯНУЩЕГО ПОЛЯ

М. СИЛАДЬИ

Резюме

Измерялся коэффициент инъекции точечного контакта в зависимости от напряженности перпендикулярного тянущего электрического поля при различных токах эмиттера.

A HALF-EMPIRICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE BOND ENERGY OF THE HYDROGEN MOLECULE'S GROUND STATE ON THE BASIS OF THE MOLECULAR ORBITAL METHOD

By

J. Ladik

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR CHEMISTRY OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Received 9. X. 1959)

The ground state of the hydrogen molecule was investigated by **Coulson** [1] on the basis of the LCAO MO method. He has discussed the problem also with the aid of SCF MO-s [2]. Permitting also a variation of the nuclear charge he obtained 3.47 ev for the bond energy, while the calculation resulted only in a value of 3.63 ev also then, when this was performed with the best SCF MO-s. The fact that the LCAO MO method gives a worse result than the V. B. method in the same approximation (**Wang** [3], 3.76 ev) becomes clear when considering that by the LCAO MO method the ionic states are taken into account with too high weights. On the other hand, according to **Coulson**, the self-consistent field method is not very suitable for molecular problems.

Recently **Frost** and **Braunstein** [4] using MO-s, which included explicitly also r_{12}, the distance between the two electrons, have obtained 4.11 ev for the bond energy, while **Harris** [5] taking into account also the configuration interaction between the MO-s obtained a value of 4.44 ev The calculation of **Frost** and **Braunstein** is, however, not a real MO calculation, because their two-electron wave function is not constructed from wave functions depending only on the coordinates of one electron [6] and also the procedure of **Harris** is exceeding the scope of the simple molecular orbital method. It should be mentioned that **James** and **Coolidge** [7] already 27 years ago using a trial function which contained many variational parameters and members depending on r_{12}, obtained 4.72 ev for the bond energy without considering the configuration interaction. This value practically agrees with the experimental value of 4,74 ev [8].

Taking into account these difficulties of the investigation of the hydrogen molecule's ground state it seems reasonable to use the eigenfunctions of the H_2^+ ion as molecular orbitals. As is well known, the Schrödiger equation of the H_2^+ ion is exactly solved. **Hylleraas** [9] using the H_2^+ eigenfunctions, which he obtained treating the H_2^+ ion, tried to discuss also the H_2 molecule as early as 1931. Here, however, he has made assumptions which turned out not to be acceptable. Since that time, according to my knowledge, no attempt has been made to approach the problem of the H_2 molecule with the aid of the eigenfunctions of the H_2^+ ion.

Writing the expectation value of the Hamiltonian of the H_2 molecule in the usual form of

$$\bar{H}_{H_2} = \frac{\int \psi^*(1,2)\, H\, \psi(1,2)\, d\tau_1\, d\tau_2}{\int \psi^*(1,2)\, \psi(1,2)\, d\tau_1\, d\tau_2} \tag{1}$$

and taking

$$\psi(1,2) = \psi_{H_2^+}(1)\, \psi_{H_2^+}(2) \tag{2}$$

for $\psi(1, 2)$, we obtain

$$\bar{H}_{H_2} = \int \psi^*_{H_2^+}(1)\, \psi^*_{H_2^+}(2)\, H\, \psi_{H_2^+}(1)\, \psi_{H_2^+}(2)\, d\tau_1\, d\tau_2\,. \tag{3}$$

Here the normalizing condition for the $\psi_{H_2^+}$ eigenfunctions [10] has been taken into account. Substituting the Hamiltonian (in atomic units) of the two electrons of the H_2 molecule

$$H_{H_2} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}} \tag{4}$$

into equation (3) this becomes

$$\begin{aligned}\bar{H}_{H_2} = &\int \psi^*_{H_2^+}(1)\left[-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}}\right]\psi_{H_2^+}(1)\, d\tau_1 \int |\psi_{H_2^+}(2)|^2 + \\ &+ \int \psi^*_{H_2^+}(2)\left[-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}}\right]\psi_{H_2^+}(2)\, d\tau_2 \int |\psi_{H_2^+}(1)|^2\, d\tau_1 + \\ &+ \int \frac{|\psi_{H_2^+}(1)|^2\, |\psi_{H_2^+}(2)|^2\, d\tau_1\, d\tau_2}{r_{12}}\,.\end{aligned} \tag{5}$$

Taking into account, that the wave functions $\psi_{H_2^+}$ are the eigenfunctions of the Hamiltonian of the H_2^+ ion,

$$H_{H_2^+} = -\left(\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right), \tag{6}$$

$$H_{H_2^+}\, \psi_{H_2^+} = E_{H_2^+}\, \psi_{H_2^+}\,, \tag{7}$$

and considering again the normalizing condition for the functions $\psi_{H_2^+}$ we can write

$$\bar{H}_{H_2} = 2\,E_{H_2^+} + \int \frac{|\psi_{H_2^+}(1)|^2\,|\psi_{H_2^+}(2)|^2}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2\,. \tag{8}$$

The expectation value (8) is of course a function of R, the distance between the two nuclei. The values for $E_{H_2^+}$ are given for different internuclear distances by Hylleraas [9], but the value of the integral, which occurs on the right side of equation (8), cannot be found in the literature. The evaluation of the missing integral would be, however, rather cumbersome, because the $\psi_{H_2^+}$ functions are involved. Therefore it seemed reasonable to apply only a half-empirical procedure and to calculate the energy only for the experimental value of 0.74 Å = 1.40 a. u. of the internuclear distance. A more correct method would be, of course, the determination of the minimum of the energy curve,

$$E_{H_2}(R) = \bar{H}_{H_2}(R) + \frac{1}{R}\,, \tag{9}$$

of the H_2 molecule and to determine the value of the equilibrium internuclear distance also theoretically. — Substituting instead of the H_2^+ functions as first approximation the best SCF MO-s of the H_2 molecule into the integral occurring in equation (8) we obtain

$$\begin{aligned} E_{H_2}(1{,}40\text{ a. u.}) &= 2\,E_{H_2^+}(1.40\text{ a. u.}) + \\ &+ \left| \int \frac{|\psi_{SCF}(1)|^2\,|\psi_{SCF}(2)|^2}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 \right| + \frac{1}{1{,}40}\,. \end{aligned} \tag{10}$$

For $E_{H_2^+}(1.40$ a. u.) the value -1.2828 a. u. is obtainable on the basis of the interpolation of the values given by Hylleraas. The integral occurring in equation (10) was evaluated for 1.40 a. u. internuclear distance by Coulson using the best SCF MO-s, he obtained for it 17.8 ev = 0.6563 a. u. [11]. The value of the repulsion term between the nuclei is $\frac{1}{1{,}40} = 0.7143$ a. u. Substituting these values into equation (10) and subtracting the energies of two free H atoms we obtain for the bond energy of the H_2 molecule at the equilibrium internuclear distance:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{H_2}(1{,}40\text{ a. u.}) &= E_{H_2}(1{,}40\text{ a. u.}) - 2\,E_H = \\ &= [2\cdot(-1{,}2828) + 0{,}7143 - 2\,(-{,}5000)]\text{ a. u.} + \\ &+ 0{,}6563\text{ a. u.} = (-23{,}1 + 17{,}8)\text{ ev} = -5{,}3\text{ ev}. \end{aligned} \tag{11}$$

The value of the bond energy obtained with the aid of this half-empirical approximation method is roughly larger by 0.6 ev than the experimental value of 4.74 ev. The fact that we have gained a bond energy value being larger than the experimental value contradicts the results of the usual variation methods. This becomes, however, understandable, if we take into account, that for the interaction integral between the electrons we have taken a value which was computed with SCF MO-s. Namely, this value might be expected to be smaller than the value obtainable in the calculation of this integral with the wave functions of the H_2^+ ion and therefore for the bond energy a value which is more negative than the experimental one can be expected. On the other hand it has to be remarked that the deviation from the experimental figure of the value, obtained with this rough approximation, is smaller in absolute value, than in the case of the SCF MO-s (the deviation is 1.1 ev), which is the best approximation among the MO approximations in the narrowest sense. For the final elucidation of the problem it would be necessary to evaluate the integral giving the energy term, which arises from the repulsion between the electrons, with the eigenfunctions of the H_2^+ ion.

I am especially indebted to G. SCHAY, Member of the Hungarian Academy of Sciences, who has called my attention to the problem and to T. HOFFMANN, Doctor of Physical Sciences, for his valuable remarks.

LITERATURE

1. C. A. COULSON, Trans. Far. Soc., **33**, 1479, 1937.
2. C. A. COULSON, Proc. Cambridge Phil. Soc., **34**, 204, 1938.
3. S. C. WANG, Phys. Rev., **31**, 579, 1928.
4. A. A. FROST and J. BRAUNSTEIN, J. Chem. Phys., **19**, 1133, 1951.
5. F. E. HARRIS, J. Chem. Phys., **27**, 812, 1957.
6. H. PREUSS, Die Methoden der Molekülphysik und ihre Anwendungsbereiche. Akademie-Verlag, Berlin, 1959, p. 6.
7. H. M. JAMES and A. S. COOLIDGE, J. Chem. Phys., **1**, 825, 1933.
8. G. HERZBERG, Molekula-Színképek és Molekula Szerkezet I. Kétatomos molekulák színképe, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956, 517.
9. E. HYLLERAAS, Z. Phys., **71**, 739, 1931.
10. H. PREUSS, loc. cit. p. 28.
11. C. A. COULSON, Valence, Clarendon Press, Oxford, 1953, p. 87.

DERIVATION OF APPROXIMATE TWO-ELECTRON ORBITALS

By

E. Kapuy

RESEARCH GROUP FOR THEORETICAL PHYSICS OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Received: 18. XII. 1959)

The energy expression as well as the first and second order density matrices have recently been deduced for wave functions built up of orthogonal two-electron orbitals [1, 2, 3]. Identifying the respective two-electron orbitals with the corresponding bonds, the mean value of the energy and of other physical quantities can take a visual form. For wave functions built up of non-orthogonal two-electron orbitals the first and second order density matrices will in the general case be very complex. The density matrices can also be deduced for "almost orthogonal" two-electron orbitals if some terms are neglected (in many cases this may lead to a greater error), in this case, however, the visuality of the mean value of the physical quantities cannot be maintained [4, 5]. Now the question arises whence to derive the orthogonal and the "almost orthogonal" two-electron orbitals. The most simple way is to start from the well-known one-electron orbitals. Let us assume the molecule to have N bonds and lone pairs. We identify these bonds and lone pairs with the orthonormalized two-electron orbitals $\Psi_I(x_1 \mid x_2)$, $I = 1, 2, 3, \ldots N$ (in addition to the 3 space coordinates x also contains the spin coordinate). Let us assume further that all $\Psi_I(x_1 \mid x_2)$ belong to singlet spin states, i.e. they are of the form

$$\Psi_I(x_1 \mid x_2) = \psi_I(r_1 \mid r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \Big[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\Big].$$

(r means the space coordinates). We shall start from the one-electron orbitals

$$\varphi_1^1, \varphi_2^1, \ldots \varphi_{\nu_1}^1, \ldots \varphi_1^I, \varphi_2^I, \ldots \varphi_\varkappa^I, \ldots \varphi_{\nu_I}^I, \ldots \varphi_1^N, \varphi_2^N, \ldots \varphi_{\nu_N}^N$$

which are orthonormalized, i.e.

$$\int \varphi_\varkappa^I(r)\, \varphi_\lambda^J(r)\, dv = \delta_{IJ}\, \delta_{\varkappa\lambda}\,.$$

Such orbitals can be obtained in the following manner:

1. From the orbitals of atoms in the molecule (adding an arbitrary number of orbitals corresponding to excited states) we form one- and two-center orbitals corresponding to the local symmetries of the individual bonds and lone pairs, respectively.

2. Afterwards we orthogonalize these orbitals by LÖWDIN's well-known method [6].

The ψ_I-s are taken in the form

$$\psi_I(r_1|r_2) = \sum_{\varkappa=1}^{\nu_I} C^I_{\varkappa\varkappa}\,\varphi^I_\varkappa(r_1)\,\varphi^I_\varkappa(r_2) + \sum_{1=\varkappa>\lambda}^{\nu_I} C^I_{\varkappa\lambda}\left(\varphi^I_\varkappa(r_1)\,\varphi^I_\lambda(r_2) + \varphi^I_\lambda(r_1)\,\varphi^I_\varkappa(r_2)\right).$$

If the normalization conditions

$$\sum_\varkappa |C^I_{\varkappa\varkappa}|^2 + \sum_{\varkappa<\lambda} |\sqrt{2}\,C^I_{\varkappa\lambda}|^2 = 1\,,$$

are satisfied for every I, then the two-electron orbitals $\psi_I(r_1|r_2)$ are orthogonal and normalized

$$\int \psi_I(r_1|r_2)\,\psi_J(r_1|r_2)\,dv_1 = 0\,, \qquad \text{if } I \neq J\,,$$
$$\int \psi_I(r_1|r_2)\,\psi_I(r_1|r_2)\,dv_1\,dv_2 = 1\,, \quad \text{for every } I\,.$$

All $\psi_I(r_1|r_2)$ are symmetric in the variables r_1, r_2, thus all $\psi_I(x_1|x_2)$ in the variables x_1, x_2 are antisymmetric. As the Hamilton operator and the $\varphi^I_\varkappa$-s are real, the coefficients $C^I_{\varkappa\lambda}$ will also be real.

By integrating over the spin variables the energy expression of the molecule becomes [1, 2, 3]:

$$\begin{aligned} E = H(0) &+ 2\sum_I \int H(1)\,\psi_I(r_1'|r_2)\,\psi_I(r_1|r_2)\,dv_1\,dv_2 + \\ &+ \sum_I \int \frac{1}{r_{12}}\,\psi_I(r_1|r_2)\,\psi_I(r_1|r_2)\,dv_1\,dv_2 + \\ &+ \sum_I \sum_{J\neq I} \int \frac{(2-P_{12})}{r_{12}}\,\psi_J(r_2'|r_4)\,\psi_J(r_2|r_4)\,\psi_I(r_1'|r_3)\,\psi_I(r_1|r_3)\,dv_1\,dv_2\,dv_3\,dv_4\,. \end{aligned} \tag{1}$$

(It should be noted that, as usual, first the operators are applied to the unprimed coordinates, then, putting the primed coordinates equal with the unprimed ones, we carry out the integrations.)

To avoid piling up of the indices we introduce new coefficients

$$C^I_i\left(i = 1, 2, \ldots \frac{\nu_I(\nu_I+1)}{2}\right),\; C^I_i\,(i = 1, 2, \ldots \nu_I)$$

shall denote $C^I_{\varkappa\varkappa}$, if $\varkappa = 1, 2, \dots$ and

$$C^I_i \left(i = \nu_I + 1, \nu_I + 2, \dots \ \frac{\nu_I (\nu_I + 1)}{2} \right)$$

shall denote the $\sqrt{2}\ C^I_{\varkappa\lambda}$-s, if $\varkappa < \lambda$. Now the two-electron orbitals take the form

$$\psi_I (r_1 | r_2) = \sum_i C^I_i \varphi^I_i (r_1 | r_2) , \tag{2}$$

$$\varphi^I_i (r_1 | r_2) = \varphi^I_\varkappa (r_1)\, \varphi^I_\varkappa (r_2) , \qquad \text{if } i = 1, 2, \dots \nu_I \qquad \text{and}$$

$$\varphi^I_i (r_1 | r_2) \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi^I_\varkappa (r_1)\, \varphi^I_\lambda (r_2) + \varphi^I_\lambda (r_1)\, \varphi^I_\varkappa (r_2)) \text{ if } i = \nu_I + 1, \nu_I + 2, \dots \frac{\nu_I(\nu_I+1)}{2} .$$

The normalization condition is the following:

$$\sum_i (C^I_i)^2 = 1 , \qquad \text{for every } I .$$

With the usual notations

$$(Ii \,|\, H(1) \,|\, Jj) = \int \varphi^I_i (r_1 | r_2)\, H(1)\, \varphi^J_j (r_1 | r_2)\, dv_1\, dv_2$$

$$\left(Ii \left| \frac{1}{r_{12}} \right| Ij \right) = \int \varphi^I_i (r_1 | r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi^I_i (r_1 | r_2)\, dv_1\, dv_2 ,$$

$$\left(Ii \ Jj \left| \frac{1}{r_{12}} \right| K\, k\, L\, l \right) = \int \varphi_i (r_1 | r_3)\, \varphi^J_j (r_1 | r_3) \frac{1}{r_{12}}$$
$$\varphi^K_k (r_2 | r_4)\, \varphi^L_l (r_2 | r_4)\, dv_1\, dv_2\, dv_3\, dv_4 ,$$

$$\left(Ii \ L\, l \left| \frac{1}{r_{12}} \right| K\, k\, J\, j \right) = \int \varphi^I_i (r_1 | r_3)\, \varphi^J_j (r_2 | r_3) \frac{1}{r_{12}}$$
$$\varphi^K_k (r_2 | r_4)\, \varphi^L_l (r_1 | r_4)\, dv_1\, dv_2\, dv_3\, dv_4 ,$$

the energy expression (1) becomes:

$$E = H(0) + 2 \sum_I \sum_{ij} C^I_i (Ii \,|\, H(1) \,|\, Ij)\, C^I_j + \sum_I \sum_{ij} C^I_i \left(Ii \left| \frac{1}{r_{12}} \right| Ij \right) C^I_j + \tag{3}$$
$$\sum_{\substack{IJ \\ J \neq I}} \sum_{ijkl} \left(2\, C^I_i\, C^I_j \left(Ii\, Ij \left| \frac{1}{r_{32}} \right| Jk\, Jl \right) C^J_k\, C^J_l - C^I_i\, C^J_l \left(Ii\, Jl \left| \frac{1}{r_{12}} \right| Jk\, Ij \right) C^J_k\, C^I_j \right) .$$

By varying the C_i^I-s, subject to the normalization condition (2) (with Lagrange multipliers $-E^I$) the following system of equation is obtained for the C_i^I-s:

$$\sum_j \Big\{ 2\,(Ii\,|\,H\,(1)\,|\,Ij) + \left(Ii\left|\frac{1}{r_{12}}\right|Ij\right) + \sum_{\substack{J\\ J\neq I}} \sum_{kl} \left(2\left(Ii\;Ij\left|\frac{1}{r_{12}}\right|Jk\;Jl\right) C_k^J C_l^J - \right.$$

$$\left. - C_l^J \left(Ii\;Jl\left|\frac{1}{r_{12}}\right|Jk\;Il\right) C_k^J\right)\Big\}\, C_j^I - E^I C_j^I = 0\,.$$

The expression in brackets can be considered as a matrix element of the operator

$$H^I = 2\,H\,(1) + \frac{1}{r_{12}} + 2 \sum_{\substack{J\\ J\neq I}} \int \frac{(2 - P_{13})}{r_{13}}\, \psi^J\,(r_3'\,|\,r_4)\, \psi^J\,(r_3\,|\,r_4)\,\ldots\, dv_3\, dv_4\,. \qquad (4)$$

This operator is different for each I. The system of equations takes the form

$$\sum_j (Ii\,|\,H^I\,|\,Ij)\, C_j^I - E^I C_i^I = 0 \quad \text{for every } i \text{ and } I. \qquad (5)$$

The subsystems relating to the respective I-s can be solved in the usual manner, by successive approximation.

Making a certain assumption for the $C_i^{I(0)}$-s we form all matrix elements for each operator H^I and then we determine the lowest roots of the N subsystems one by one, together with the respective coefficients $C_i^{I(1)}$. The procedure is repeated until the assumed and the calculated C_i^I-s agree.

In principle, in addition to the C_i^I-s, the functions $\varphi_\varkappa^I$ may also be varied. This leads to a special case [7] of the extended Hartree-Fock equations [8]. The solution of these for molecules, however, is still impracticable.

Knowing the coefficients C_i^I the respective two-electron orbitals can take simpler forms with the aid of the so-called "natural orbitals" [7, 9, 10]. Returning from C_i^I-s to $C_{\varkappa\lambda}^I$-s, for each I separately we transform the matrix $\mathbf{C}^I$ of the coefficients to diagonal form with the unitary transformation $\mathbf{U}^I$:

$$\mathbf{U}^{I+}\,\mathbf{C}^I\mathbf{U}^I = \mathbf{c}^I = \text{diagonal matrix.}$$

The "natural orbitals" $\chi_\varkappa^I(r)$ will be:

$$\chi_\varkappa^I\,(r) = \sum_\lambda \varphi_\lambda^I\,(r)\, U_{\lambda\varkappa}^I\,.$$

The new form of the two-electron orbitals does not consist of $\frac{\nu_I(\nu_I+1)}{2}$ but only of ν_I terms:

$$\psi_I(r_1|r_2) = \sum_{\varkappa=1}^{\nu_I} c_\varkappa^I \chi_\varkappa^I(r_1)\, \chi_\varkappa^I(r_2)\,.$$

Owing to this the operator H^I (and the energy expression as well) become more simple.

By the lowest roots E^I of the N subsystems the energy can be expressed in the following manner:

$$E = H(0) + \sum_I E^I + \sum_{\substack{I \\ J\neq I}} \sum_{ijkl} \Big(2\, C_i^I C_j^I \Big(Ii\, Ij \Big| \frac{1}{r_{12}} \Big| Jk\, Jl\Big) C_k^J C_l^J -$$
$$- C_i^I C_l^J \Big(Ii\, Jl \Big| \frac{1}{r_{12}} \Big| Jk\, Ij\Big) C_k^J C_j^I\Big)\,.$$

Omitting the second term of the Hamilton operator (4) and adding to the sum in the third term the I-th term we obtain a universal operator

$$H(1) = 2\,H(1) + 2 \sum_J \int \frac{(2-P_{13})}{r_{13}} \psi_J(r_3'|r_4)\, \psi_J(r_3|r_4) \ldots dv_3\, dv_4\,,$$

identical for every I. Strict agreement between this and (4), however, is only obtained if all two electron functions consist of a single term of the form $\varphi^I(r_1)\,\varphi^I(r_2)$. Going over to "natural orbitals" we may observe the fact that such a change in the operators H^I does not mean a great error, as $|c_1^I| \sim 1$ and $|c_\varkappa^I| \ll 1$, if $\varkappa = 2, 3, \ldots \nu_I$ for every I.

The system of equations obtained by the variation of the C_i^I-s (taking the normalization condition (2) into account) is

$$\sum_j (Ii\,|\,H(1)\,|\,Ij)\, C_j^I - \varepsilon^I C_i^I = 0 \quad \text{for every } i \text{ and } I. \tag{7}$$

This is also factorized into N subsystems, the lowest roots of which are the respective "pair energies". These can be solved in the same way as the equations (5).

In case the two-electron orbitals are built up of one-electron orbitals the "natural orbitals" give the most rapid convergence. To obtain a good approximation we have to take a large number of suitable orthonormalized one-electron orbitals $\varphi_\varkappa^I$ into account, even in this case. Having solved the equations (5) or (7) and gone over to "natural orbitals", it seems appropriate to keep only a few of these for each two-electron orbital. The truncated two-electron orbitals $\Phi^I(r_1 \mid r_2)$ so obtained are completed by such $f^I(r_1 \mid r_2)$ terms which involve expressions not separable into one-electron coordinates (e.g. r_{12} and its powers), as well as variation parameters. Naturally the $f^I(r_1 \mid r_2)$-s have to be symmetric in the coordinates r_1, r_2.

Take the new two-electron orbitals in the form

$$\Phi^I(r_1 \mid r_2) + a^I f^I(r_1 \mid r_2) .$$

To simplify the further calculations it is suitable to take the $f^I(r_1 \mid r_2)$-s in a form orthogonal to any "natural orbital pair" $\chi^J_\varkappa(r)$, $\chi^K_\lambda(r)$ in any of the truncated $\Phi^I(r_1 \mid r_2)$-s, i.e.

$$\int f^I(r_1 \mid r_2)\, \chi^J_\varkappa(r_1)\, \chi^K_\lambda(r_2)\, dv_1\, dv_2 = 0 \text{ for every } I,\ J,\ K \text{ and } \varkappa,\ \lambda. \tag{8}$$

The orthogonalization does not involve serious difficulties. Let us require that the f^I-s are normalized, i.e.

$$\int f^I(r_1 \mid r_2) f^I(r_1 \mid r_2)\, dv_1\, dv_2 \quad \text{(for every } I).$$

If the truncated $\Phi^I(r_1 \mid r_2)$ orbitals already give a good approximation, by varying the a^I-s (as well as the parameters in the f^Is), the a^I-s so obtained will in general be small numbers as compared to 1 ($a^I \ll 1$ for every I). Thus the energy expression can be written

$E = E^0 + E^1 + E^2 + \ldots$
E^0 in the a^I-s is of zeroth order (similar to 1),
E^1 in the a^I-s is of first order,
E^2 in the a^I-s is of second order etc.

Depending on the required accuracy terms of higher order can be neglected. The orthogonality conditions (8) greatly simplify the terms appearing in the energy expression. The first order term is of the form

$$E^1 = 4 \sum_I a^I \int H(1) f^I(r_1' \mid r_2)\, \Phi^I(r_1 \mid r_2)\, dv_1\, dv_2 + 2 \sum_I a^I \int \frac{2}{r_{12}}$$
$$f^I(r_1 \mid r_2)\, \Phi^I(r_1 \mid r_2)\, dv_1\, dv_2 + \sum_{IJ} a^I \int \left[2 f^I(r_1 \mid r_3)\, \Phi^I(r_1 \mid r_3) \Phi^J(r_2 \mid r_4)\, \Phi^J(r_2 \mid r_4) - \right.$$
$$\left. - f^I(r_1 \mid r_3)\, \Phi^I(r_2 \mid r_3)\, \Phi^J(r_2 \mid r_4)\, \Phi^J(r_1 \mid r_4)\right] dv_1\, dv_2\, dv^3\, dv_4 .$$

Varying the a^I-s, and the parameters in f^I we obtain the best "almost orthogonal" two-electron orbitals for the given case.

REFERENCES

1. A. C. Hurley, J. Lennard-Jones and J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. A. **220,** 496, 1953.
2. J. M. Parks and R. G. Parr, J. Chem. Phys., **28,** 335, 1958.
3. E. Kapuy, Acta Phys. Hung., **9,** 237, 1958.
4. E. Kapuy, Acta Phys. Hung., **10,** 125, 1959.
5. E. Kapuy, Acta Phys. Hung., **11,** 97, 1960.
6. P. O. Löwdin, J. Chem. Phys., **18,** 365, 1950.
7. A. C. Hurley, Proc. Roy. Soc. A. **235,** 224, 1956.
8. P. O. Löwdin, Phys. Rev., **97,** 1474, 1955.
9. H. Shull and P. O. Löwdin, J. Chem. Phys., **30,** 617, 1959.
10. H. Shull, J. Chem. Phys., **30,** 1405, 1959.

AN EXACT METHOD FOR FINDING THE PHASE SHIFTS OF THE DIRAC'S EQUATIONS FOR NON-SINGULAR POTENTIAL

By

T. Tietz

DEPARTMENT OF THEORETICAL PHYSICS, UNIVERSITY ŁÓDŹ, ŁÓDŹ, POLAND

(Received 10. II. 1950)

In this paper we derive an exact formula for the phase shifts of the Dirac's equations for non-singular potential. We require the potential V to be non-singular in the interval 0, ∞, as also for $r \to \infty$ V decreases more rapidly than the Coulomb potential. If we denote by G_n and F_n the radial parts of the Dirac's equations, then G_n and F_n, as known are given by

$$\frac{1}{\hbar}\left(\frac{W}{c} - \frac{eV}{c} + mc\right) F_n + \frac{d\,G_n}{dr} - \frac{n}{r} G_n = 0\,,$$

$$-\frac{1}{\hbar}\left(\frac{W}{c} - \frac{cV}{c} - mc\right) G_n + \frac{d\,F_n}{dr} + \frac{n+2}{r} F_n = 0\,. \tag{1}$$

Eliminating the solution F_n for the above-written equations, we obtain[1] the following differential equation of the second order for G_n

$$\frac{d^2 G_n}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} - \frac{\alpha'}{\alpha}\right) G_n + \left(\alpha\beta - \frac{n(n+1)}{r^2} + \frac{n\,\alpha'}{r\,\alpha}\right) G_n = 0\,. \tag{2}$$

In this equation the symbols α and β are given by

$$\alpha = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{W}{c} - \frac{eV}{c} + mc\right) \quad \text{and} \quad \beta = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{W}{c} - \frac{eV}{c} - mc\right)\cdot \tag{3}$$

Taking into consideration the substitution $G_n = \alpha^{1/2} y_n / r$ we obtain for y_n the following differential equation for the second order of the normal form

$$\frac{d^2 y_n}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} - U(r)\right) y_n = 0\,. \tag{4}$$

In this equation k, U are

$$k^2 = (W^2 - m^2 c^4)\,/\,\hbar^2 c^2$$

---

[1] N. Mott and H. S. W. Massey, The Theory of Atomic Collisions, Oxford, 1950.

and

$$U(r) = -\frac{2\,eVW}{\hbar^2 c^2} + \frac{e^2 V^2}{\hbar^2 c^2} + \frac{(n+1)\,\alpha'}{r\,\alpha} - \frac{3\,\alpha'^2}{4\,\alpha^2} + \frac{\alpha''}{2\,\alpha'} . \tag{5}$$

In case if $V = 0$, the linear independent solutions of eq. (4) are given by

$${}_1y_n(r) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}}\, J_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad \text{and} \quad {}_2y_n(r) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}}\, J_{-\left(n+\frac{1}{2}\right)}(kr) . \tag{6}$$

The solution ${}_1y_n(r)$ is non-singular at the zero point $r = 0$ and the other solution ${}_2y_n(r)$ is singular at this point. The solutions ${}_1y_n(r)$ and ${}_2y_n(r)$ given by eq. (6) have the following asymptotic forms for $r \to \infty$

$${}_1y_n(r) \to \sin\left(kr - \frac{n\pi}{2}\right) \text{ and } {}_2y_n(r) \to \cos\left(kr - \frac{n\pi}{2}\right) . \tag{7}$$

The asymptotic form of $y_n(r)$ given by eq. (4) is

$$y_n(r) \to \sin\left(kr - \frac{n\pi}{2} + \eta_n\right) . \tag{8}$$

In the above-written formula η_n is the phase shift of the **Dirac**'s equations in case if the potential V is non-singular in the interval $0, \infty$ and V vanishes at infinity more rapidly than $1/r$. If the potential V possesses the above-mentioned properties, then for a sufficiently large r $(r > r_0)$ we can express the exact solution $y_n(r)$ given by eq. (4) as follows

$$y_n(r) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}}\left(\cos\eta_n\, J_{n+\frac{1}{2}}(kr) + \sin\eta_n\, J_{-\left(n+\frac{1}{2}\right)}(kr)\right) . \tag{9}$$

$y_n(r)$ has the required asymptotic behaviour given by eq. (8) and also fulfils the eq. (4) for $V = 0$. For large r $(r > r_0)$, where r_0 is sufficiently large, $y_n(r)$ given by eq. (9) gives the exact solution of eq. (4). Since the solution $y_n(r)$ is oscillatory, and if we denote by r_1 a zero of $y_n(r)$, so that r_1 is larger than r_0 then eq. (9) gives us for the phase shifts η_n of the **Dirac**'s equations the following formula

$$\operatorname{tang} \eta_n = -\frac{J_{n+\frac{1}{2}}(kr_1)}{J_{-\left(n+\frac{1}{2}\right)}(kr_1)} . \tag{10}$$

This formula allows us to calculate the phase shifts η_n if we know the sufficienty large zero r_1 of the exact solution $y_n(r)$ given by eq. (4). The above-mentioned zero r_1 must be calculated numerically. The formula for η_n given by eq. (10) is exact, if only the potential V of the **Dirac**'s equations (1) is non-singular and decreases at infinity more rapidly to zero than $1/r$.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója
Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1960. III. 19. — Terjedelem: 10 (A/5) ív, 50 ábra

60.51029 — Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

The *Acta Physica* publish papers on physics, in English, German, French and Russian.

The *Acta Physica* appear in parts of varying size, making up volumes.

Manuscripts should be addressed to:

Acta Physica, Budapest 502, Postafiók 24.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate of subscription to the *Acta Physica* is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest I., Fő u. 32. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Physica* paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des travaux du domaine de la physique.

Les *Acta Physica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en volumes.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Physica, Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura» (Budapest I., Fő u. 32. — Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Physica*» публикуют трактаты из области физических наук на русском немецком, английском и французском языках.

«*Acta Physica*» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Physica, Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена «*Acta Physica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultura*» (Budapest I., Fő u. 32. Текущий чет: № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

Reprinted by arrangement with the publishers
„KULTURA" Hungarian Trading Company
for Books and Newspapers
Budapest, POB. 149.
Hungary

ACTA PHYSICA

TOMUS XI

Z. Bodó: On the Distribution of Carriers in a Semiconductor — *З. Бодо:* О распределении носителей зарядов в полупроводниках 1

Karl Wojaczek: Laufende Schichten kleiner Amplitude in der Argon-Niederdruck-Entladung — *К. Воячек:* Бегущие слои малой амплитуды в аргоновом разряде при низких давлениях 35

T. Tietz: The Pair Production Cross Section for High Photon Energies for the Thomas-Fermi and Hartree Atom — *Т. Титц:* Сечение рождения электронных пар для высоких фотонных энергий для атомов Томаса-Ферми и Хартри 47

T. Tietz: The Penetrability of a Thomas-Fermi Potential Barrier — *Т. Титц:* Проходимость потенциального барьера Томаса-Ферми 53

I. Tarján, R. Voszka und *Á. Somló:* Die Einwirkung der Wärmevorbehandlung auf die Photoleitfähigkeit röntgenbestrahlter NaCl-Kristalle — *И. Тарян, Р. Воска* и *А. Шомло:* Влияние предварительной термической обработки на фотопроводность рентгенизированных кристаллов 59

R. Gáspár: Über die theoretische Bestimmung der Wechselwirkungsenergie von Edelgasatomen — *Р. Гашпар:* О теоретическом определении энергии взаимодействия атомов благородных газов 71

G. Domokos: Simple Non-localizable Systems — *Г. Домокош:* О простых нелокализуемых системах 81

J. S. Cheng: The Rate of Strongly Endoergic Thermonuclear Reactions 87

J. S. Cheng: Quick Method of Determining the Central Temperatures of Stars 91

J. Weiszburg: On the Electroluminescence of Insulated SiC Crystals 95

E. Kapuy: Density Matrices for Wave Functions Built up of Two-electron Orbitals 97

G. Szigeti und *J. Bitó:* Der Effekt der Anodenperturbation auf die positiven Säulen der Niederdruckgasentladungen.......................... 103

K. F. Novobátzky: A. Rubinowicz, Quantentheorie des Atoms (Buchbesprechung)...... 105

D. Kisdi: W. Kunz, J. Schintlmeister: Tabellen der Atomkerne (Buchbesprechung).... 107

Gy. Fáy, I. Fényes und *R. Tőrös:* Über die quantenmechanisch möglichen physikalischen Zustände — *Дь. Фаи, И. Фенеш* и *Р. Тэреш:* О квантовомеханически возможных физических состояниях 109

J. S. Cheng: H—He Cycle in the Evolution of Massive Stars — *Й. С. Ченг:* Цикл H—He в образовании звезд-гигантов 117

I. Fényes: Zur Begründung der Thermodynamik II. — *И. Фенеш:* К аксиоматическому обоснованию термодинамики II. 131

I. Deézsi: β-Bands in the Upper Vibration State No 7 in the Spectrum of the NO Molecule — *И. Дежи:* Появление β-полос седьмого вибрационного состояния в спектре молекулы NO 155

G. Marx and *K. L. Nagy:* The Problem of the "Anomalous" Mass of Muons — *Г. Маркс* и *К. Л. Надь:* Проблема «аномальной» массы мюонов 161

G. Pócsik: Meson-Fermion PV-Interaction in the Thirring Model — *Г. Почик:* PV-взаимодействие мезона и фермиона в модели Тирринга 177

J. Weiszburg and *P. Greguss:* The Effect of Ultrasonic Irradiation on Electroluminescent Panels — *Я. Вайсбург* и *П. Грегуш:* Влияние ультразвукового поля на электролюминесцентные панели 185

K. L. Nagy: Probabilistically Interpretable Field Theories with an Indefinite Metric — *К. Л. Надь:* Теория поля с индефинитной метрикой 193

P. Gombás: Berechnung von Polarisierbarkeiten II. Abhängigkeit der Polariserbarkeit vom Atomvolumen. — *П. Гомбаш:* Вычисление поляризуемостей II. Зависимость поляризуемости от объема атома 201

T. Sándor, A. Somogyi and *F. Telbisz:* Atmospheric Effects and Periodicities of the Cosmic Radiation Measured 8 m below Ground 205

A. Lőrinczy und *P. Szebeni:* Über die magnetische Widerstandsänderung im Germanium 209

Gy. Tamás: Wilhelm H. Westphal, Physikalisches Praktikum (Buchbesprechung). 213

I. Kovács: Frank Matossi, Der Raman Effekt (Buchbesprechung) 215

F. Jeszenszky: Einige Bemerkungen zum quantenmechanischen Begriff der physikalischen Grössen — *Ф. Есенски:* Несколько замечаний о квантого-механическом понимании физических величин 217

G. T. Bauer: A New Measuring System for Quantum Efficiency Measurements of Luminescent Substances — *Г. Т. Бауер:* Новое измерительное устройство для измерения квантового выхода люминесцирующих материалов 225

T. Tietz: Phase Shift Analysis of Combined Coulomb and Nuclear Scattering — *Т. Титц:* Анализ сдвига фаз комбинированного кулоновского и ядерного рассеяния 235

J. Ladik: Investigation of the Electronic Structure of Desoxyribonucleic Acid I. — *Й. Ладик:* Исследование электронной структуры дезоксирибозно-нуклеиновой кислоты I. 239

T. Tietz: Elastic Scattering of Electrons by an Approximate Potential of the Self-consistent Field for Ions in the First and Second Born Approximation — *Т. Титц:* Упругое рассеяние электронов приближенным потенциалом самосогласованного поля для ионов в первом и втором Борновском приближении 259

B. Fogarassy and *G. Németh:* A New Potential Function for Diatomic Molecules — *Б. Фогараши* и *Г. Немет:* Новый потенциал двухатомных молекул 265

В. Г. Соловьев и *Тен Гын:* Об одном применении статистического вариационного принципа к теории атомного ядра — *V. G. Soloviev* and *Ten Geun:* On an Application of the Statistical Variational Principle to the Theory of the Atomic Nucleus 277

P. G. O. Freund und *I. Hegedűs:* Zur gruppentheoretischen Begründung der Quantenmechanik I 285

P. G. O. Freund und *I. Hegedűs:* Zur gruppentheoretischen Begründung der Quantenmechanik II 291

R. Gáspár : Calculation of the Energies of the *s*-States in the H_2^+ Molecule-Ion 295

Z. Gyulai : W. Schottky, Halbleiterprobleme IV. (Buchbesprechung) 299

E. Nagy : Halbleiter und Phosphore (Buchbesprechung) 302

L. Pál : G. Hertz, Lehrbuch der Kernphysik, Band I. (Buchbesprechung) 304

T. A. Hoffmann : Contemporary Physics (Review) 305

G. Bozóki and *Éva Gombosi :* On the Size Distribution of Stars Observed in Nuclear Emulsions — *Г. Бозоки* и *Е. Гомбоши:* Исследование распространенности по числу ветвей звезд, наблюдаемых в фотоэмульсиях 307

I. K. Csada : A Hydromagnetic Discussion of the Meridional Drift of the Sunspots. — *И. К. Чада:* Магнетогидродинамическое исследование меридионального дрейфового течения солнечных пятен 317

Пу Фу-чо, С. В. Тябликов и *Т. Шиклош:* Запаздывающие и опережающие функции Грина в квантовой теории изотропного ферромагнетика — *Pu Fu-chouh, S. V. Tiablikov* and *T. Siklós :* Retarded and Advanced Green Functions in the Quantum Theory of Isotropic Ferromagnetics 323

K. Sasvári : On the Determination of Ionic Radii. — *К. Шашвари:* Об определении радиуса ионов 333

K. Sasvári : On the Construction of the Lattice of Ionic Crystals from the Viewpoint of Close Packing II — AX_2 — *К. Шашвари:* О построении решеток ионных кристаллов на основании принципа плотной упаковки II. — AX_2 353

T. Tietz : Über Eigenwerte und Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung für das Thomas-Fermische Potential. — *Т. Титц:* О собственных значениях и собственных функциях уравнения Шредингера для потенциала Томаса—Ферми 391

M. Szilágyi : Measurement of the Injection Efficiency of the Emitter Point Contact on Germanium in the Presence of a Drift Field — *М. Силадьи:* Измерение коэффициента инъекции точечного контакта-эмиттера на германии при наличии тянущего поля 401

J. Ladik : A Half-empirical Method for the Determination of the Bond Energy of the Hydrogen Molecule's Ground State on the Basis of the Molecular Orbital Method 405

E. Kapuy : Derivation of Approximate Two-electron Orbitals 409

T. Tietz : An Exact Method for Finding the Phase Shifts of the Dirac Equation for Non-singular Potential 417